N° d'ordre : 278 ANNÉE 1974

THÈSE

présentée

devant l'Université Claude-Bernard de LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain CHALAMET

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'ACIDE NITREUX PAR LES IONS FERREUX. APPLICATION AUX SOLS D'ÉTANGS.

Soutenue le 27 Septembre 1974 devant la Commission d'Examen :

MM. J. GAUTHIER..... *Président*

M. PORTHAULT.....
P. LOSSAINT..... } *Examinateurs*
R. BARDIN.....

N° d'ordre : 278 ANNÉE 1974

THÈSE

présentée

devant l'Université Claude-Bernard de LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain CHALAMET

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'ACIDE NITREUX PAR LES IONS FERREUX. APPLICATION AUX SOLS D'ÉTANGS.

Soutenue le 27 Septembre 1974 devant la Commission d'Examen :

MM. J. GAUTHIER..... *Président*

M. PORTHAULT.....
P. LOSSAINT..... } *Examinateurs*
R. BARDIN.....

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

- AVANT - PROPOS -

Nous tenons à exprimer notre très vive gratitude à Monsieur le Professeur J. GAUTHIER pour nous avoir permis de réaliser ce travail dans son laboratoire et pour avoir accepté de présider notre jury. Qu'il trouve ici toute notre reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il nous a toujours prodigués et pour la bienveillance qu'il nous a témoignée.

Nous remercions sincèrement Monsieur PORTHAULT, Maître de Conférences, pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail et pour la bienveillante attention qu'il nous a accordée.

Nous prions Monsieur LOSSAINT, Directeur de Recherches au Centre d'Etudes Phytosociologiques et Ecologiques à Montpellier, d'accepter nos vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en voulant bien participer à notre jury.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur BARDIN, Maître de Conférences, qui a su nous guider et nous faire profiter de son expérience dans un domaine complexe et nouveau pour nous.

Que Bernard CHABERT, Jacques CHAUCHARD et Jean-Pierre SOULIER qui, malgré leur travail respectif, se sont intéressés de près à cette étude, partageant toutes nos préoccupations, soient assurés de notre très amicale reconnaissance.

Nos remerciements vont aussi à Madame FAURIE et à Monsieur BEAUPIED, pour la compréhension et la sympathie qu'ils nous ont témoignées, à Monsieur KARMAZSIN pour l'aide apportée lors de la réalisation de la cellule réactionnelle, à Monsieur le Directeur de la Réserve biologique de la DOMBES et son personnel.

Enfin, que tous nos proches collègues d'enseignement et de recherche, trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - TECHNIQUES ET METHODES 4

IA - Etude physique du sol 4

IA.1 - Granulométrie

IA.2 - Porosimétrie

IA.2.1 - Principe

IA.2.2 - Technique

IB - Etude minéralogique du sol 11

IB.1 - Structure des minéraux argileux

IB.1.1 - Groupe à 7 Å

IB.1.2 - Groupe à 10 Å

IB.1.3 - Groupe à 14 Å

IB.2 - Diffraction aux rayons X

IB.3 - Spectrométrie I.R.

IB.4 - Analyses thermiques

IC - Etude de la réaction entre l'acide nitreux et les ions ferreux 15

IC.1 - Spectrocolorimétrie

IC.2 - Chromatographie en phase gazeuse

IC.3 - Spectographie de masse

CHAPITRE II - REDUCTION, SOUS ATMOSPHERE INERTE, DE L'ACIDE NITREUX PAR LES IONS FERREUX 20

Introduction 20

IIA - Conditions opératoires 21

II B - Résultats et discussion 24

II B.1 - Effet des concentrations relatives

II B.2 - Effet de l'agitation

II B.3 - Effet de la température

II B.4 - Cinétique de la réaction

II C - Conclusion

CHAPITRE III - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DU SOL 39

Introduction 39

III A - Etude physico-chimique 39

III A.1 - Mesure du pH

III A.2 - Analyse granulométrique

III A.3 - Porosité

III A.4 - Analyse chimique

III B - Etude minéralogique 46

III B.1 - Techniques utilisées

III B.2 - Résultats

III B.2.1 - Diffractométrie aux rayons X

III B.2.2 - Spectrométrie I.R.

III B.2.3 - Analyse thermique différentielle

III B.2.4. - Analyse thermogravimétrique

III B.3 - Conclusion. Discussion

III C - Conclusion générale 71

CHAPITRE IV - ETUDE DE LA REDUCTION DES NITRITES PAR LE FER FERREUX DANS UN SOL D'ETANG 73

Introduction 73

IV A - Extraction du fer ferreux 75

IV A.1 - Conditions d'extraction

IV A.2 - Résultats expérimentaux

IV B - Action des ions ferreux extraits du sol sur l'acide nitreux ... 75

IV B.1 - Conditions expérimentales

IV B.2 - Résultats

IV B.3 - Discussion. Conclusion

IV C - Action du fer ferreux sur les nitrites dans le sol 77

IV C.1 - Conditions opératoires générales

IV C.2 - Sol en milieu tampon

IV C.2.1 - Résultats expérimentaux

IV C.2.2 - Discussion. Conclusion

IV C.3 - Sol en milieux aqueux

IV C.3.1 - Résultats expérimentaux

IV C.3.2 - Discussion. Conclusion

IV C.4 - Sol

IV C.4.1 - Résultats expérimentaux

IV C.4.2 - Discussion. Conclusion

CONCLUSION 88

BIBLIOGRAPHIE 91

- I N T R O D U C T I O N -

- I N T R O D U C T I O N -

Une solution d'acide nitreux peut présenter, selon les conditions, soit des propriétés oxydantes, soit des propriétés réductrices. Nous nous sommes intéressé à son action oxydante en présence de cations métalliques, donc à sa réduction, notre choix s'étant porté sur les ions ferreux. L'azote est au degré d'oxydation +3 dans l'acide nitreux, et nous pouvons nous attendre à le trouver au degré immédiatement inférieur +2 après une telle réduction. Le monoxyde d'azote NO serait le produit formé au cours de la réaction. Ce résultat a été obtenu par FISHER (1), SCHROER (2) et confirmé par les dosages potentiométriques effectués par GYANI et PRASAD (3). Toutefois, un travail récent sur la réduction des nitrites par divers cations métalliques, exposé par NELSON et BREMNER (4), prouvait que si cette réduction conduisait bien à la formation principale de monoxyde d'azote, d'autres types de réaction pouvaient être envisagés : formation de complexes en solution ou dégagement d'azote et d'hémioxyde d'azote N_2O. Il était alors logique d'admettre que l'azote pouvait se trouver à des degrés d'oxydation inférieurs tels que +1 (N_2O) ou même 0 (N_2). Dans certains cas, en présence de chlorure stanneux par exemple (5), l'azote peut même se trouver à des degrés encore plus faibles : -1 (NH_2OH) et -3 (NH_3). Il nous a donc paru intéressant, en utilisant les méthodes modernes de dosage, en particulier la chromatographie en phase gazeuse, d'étudier ces réactions de réduction avec le fer ferreux.

Nous préciserons l'influence éventuelle de divers paramètres (concentrations relatives, agitation, température) sur la nature et la proportion des divers produits formés au cours de la réaction de réduction.

D'autre part, une perte d'azote, ce dernier existant dans les sols sous forme de nitrite, est constatée en présence de matière organique ou de divers éléments. Parmi ceux-ci, le fer ferreux pourrait jouer un rôle là où il existe en quantité notable. C'est le cas en particulier des sols hydromorphes, représentés dans notre étude par les sols d'étangs de la Dombes (Ain), pauvres en matière organique. Après une étude minéralogique et physico-chimique du sol d'étang qui sert de support et de milieu réactionnel, nous essaierons de démontrer que l'action des ions ferreux dans de telles conditions peut prendre une grande importance dans le phénomène général de dénitrification.

- TECHNIQUES ET METHODES -

- C H A P I T R E I -

- TECHNIQUES ET METHODES -

Les différentes techniques utilisées sont groupées selon les diverses études entreprises :

A - Etude physique du sol : granulométrie et porosimétrie.

B - Etude minéralogique du sol : diffractométrie aux rayons X, spectrométrie I.R., mesures thermiques (analyse thermique différentielle et thermogravimétrique).

C - Etude chimique de la réaction entre les nitrites et les ions ferreux : spectrocolorimétrie, chromatographie en phase gazeuse et spectographie de masse.

I A - ETUDE PHYSIQUE DU SOL

I A.1 - Granulométrie

L'analyse granulométrique nous permet de déterminer la texture du sol qui est définie d'après la proportion des éléments du sol, classés par catégorie de grosseur, après destruction des agrégats. On appelle "terre fine", l'ensemble des éléments inférieurs à 2 mm qui se classent en cinq fractions :

- sable grossier : 0,2 à 2,0 mm
- sable fin : 0,05 à 0,2 mm
- limon grossier : 0,02 à 0,05 mm
- limon fin : 0,002 à 0,02 mm
- argile : < 0,002 mm

Nous allons opérer sur cette partie après destruction de la matière organique par un traitement à l'eau oxygénée et après tamisage. La dispersion des particules est favorisée par l'adjonction d'une solution molaire d'"hexamétaphosphate de sodium". On abandonne ensuite au repos dans une fiole pour permettre la sédimentation des particules qui vont tomber avec des vitesses constantes d'autant plus grandes que ces particules sont

plus grosses. La vitesse de sédimentation est donnée en application de la loi de STOCKES:

$$V = k\ R^2$$

où R est le rayon des particules supposées sphériques et k un coefficient dépendant de la température de la solution et de sa viscosité. Cette loi n'est valable que pour les particules de diamètre inférieur à 0,1 mm, donc pour les limons et argiles. Les prélèvements dans la fiole de sédimentation sont effectués à l'aide de la pipette de Robinson à profondeur constante (10 cm en-dessous de la surface) et à des temps déterminés :

- au bout de 46 secondes : limons + argiles (< 50 µ)
- au bout de 4 minutes 48 secondes : limons fins + argiles (< 20 µ)
- au bout de 8 heures : argiles (< 2 µ)

La correction due à la présence du sel utilisé pour la dispersion est effectuée grâce à un prélèvement "à blanc". Le séchage à l'étuve à 105° C permet d'obtenir la masse correspondant aux diverses fractions. Le contenu de la fiole à sédimentation est ensuite tamisé pour déterminer la fraction sableuse.

I A.2 - Porosimétrie

IA.2.1 - Principe

On entend par porosité la fraction de volume du sol en place qui n'est pas occupée par la matière. La porosité totale est déterminée par la mesure des masses volumiques apparente et réelle en application de la formule (6) :

$$\text{Porosité } \% = 100\ (1 - \frac{d}{D})$$

avec : d = masse volumique apparente

D = masse volumique réelle

La valeur de la masse volumique apparente est obtenue par la méthode du cylindre. Un cylindre de volume connu est enfoncé dans le sol, les surfaces supérieures et inférieures sont arasées, puis l'échantillon est séché à l'étuve à 105° C jusqu'à poids constant. La masse volumique réelle est déterminée par la méthode du flacon, l'échantillon de terre étant broyé.

En fait, la porosité totale n'offre qu'un intérêt limité. En effet, les argiles par exemple, ont une porosité totale plus grande que les sables. Cette porosité est due essentiellement à un grand nombre de petits pores chez les argiles qui contribuent à une faible perméabilité et à une forte capacité en eau. Par contre, dans les sables, les larges pores sont en grand nombre et sont responsables d'un drainage rapide et d'une faible capacité en eau (7).

Il est donc plus intéressant de connaître la distribution relative des dimensions des pores. Pour cette détermination, nous nous baserons sur le départ d'eau à différentes pressions. Nous admettrons que les pores sont des cylindres ouverts aux deux extrémités, ce qui n'est qu'un modèle commode. Nous pouvons appliquer les formules de la capillarité et parler alors de rayon équivalent des pores. Soit h la hauteur que le liquide peut atteindre dans un tube capillaire de rayon r, a la tension superficielle (constante pour un liquide donné) du liquide considéré de masse volumique ρ et Θ l'angle de raccordement liquide-paroi du tube. On peut écrire :

$$\rho \pi r^2 h = a \cos\Theta \cdot 2 \pi r \cdot$$

$$\text{soit} \quad h = \frac{2 a \cos \Theta}{r\rho}$$

Pour l'eau, a = 0,0764 g/cm et ρ = 1 g/cm3 d'où :

$$h = \frac{0,1528}{r} \cos \Theta$$

La valeur maximale de h est atteinte lorsque $\Theta = 0$, c'est-à-dire $\cos \Theta = 1$. D'où la hauteur maximale de l'eau dans un tube de rayon r :

h et r en cm $\qquad \boxed{h = \frac{0,153}{r}} \qquad$ Formule de JURIN

Le principe de notre technique sera d'appliquer aux pores du sol une pression qui va équilibrer celle exercée par la colonne d'eau correspondante. Donc h représentera la pression nécessaire pour vider les pores de rayon donné et nous obtiendrons leurs rayons équivalents pour une pression donnée. Si l'eau extraite d'un échantillon de sol saturé par une pression équivalente à h, le volume d'eau extrait est égal au volume des pores ayant un rayon supérieur au rayon correspondant à la valeur choisie h de l'équation de la capillarité. A partir des valeurs obtenues pour la proportion d'eau par rapport au poids sec à diverses pressions, on peut déterminer facilement le pourcentage en volume des pores. En effet :

$$\frac{V_{H_2O} \times 100}{V_{sol\ sec}} = \frac{P_{H_2O}/1 \times 100}{\frac{P}{d}\ sol\ sec} = \frac{P_{H_2O}}{P\ sol\ sec} \times 100 \times d$$

où d est la masse volumique apparente du sol, la masse volumique de l'eau étant égale à 1 (on admet que cette densité est la même pour l'eau liée et l'eau libre). Nous traçons donc la courbe V = f (r) et de ces valeurs, on peut déduire la courbe de distribution des pores en traçant dV/dr en fonction de r.

IA.2.2 - Technique

L'échantillon de sol est prélevé sur le terrain à l'aide d'un carottier. La carotte est ensuite découpée avec précaution en parties cylindriques d'un demi-centimètre d'épaisseur environ, saturée en eau par capillarité pendant douze heures, puis placée dans l'appareillage. Cet appareillage est différent selon les pressions utilisées. Pour les pressions jusqu'à 3 bars, une plaque poreuse en céramique (résistant à 1 ou 3 bars selon les cas étudiés) est placée dans une enceinte. Les échantillons saturés sont disposés dans des anneaux en caoutchouc sur la plaque poreuse ; la pression est alors appliquée à l'aide d'un compresseur et fixée à une valeur bien déterminée grâce à un système de régulation (fig.1). La pression est maintenue durant 24 heures environ (l'écoulement de l'eau est alors terminé), l'échantillon est ensuite pesé, puis séché à l'étuve à 105° C pendant 24 heures et pesé à nouveau. La perte de masse nous permet de connaître la quantité d'eau restant dans le sol après l'application de la pression choisie. Les résultats seront exprimés en pourcentage par rapport au poids sec de l'échantillon.

Les pressions de 10 à 16 bars, nécessitant l'emploi d'une presse à membrane (fig. 2). La membrane est constituée d'un disque de cellulose placé sur un support métallique. La pression désirée est obtenue grâce à une bouteille d'air comprimé munie d'un système de régulation. Les résultats sont là aussi exprimés en pourcentage par rapport au poids sec.

Notons que les diamètres des pores des plaques poreuses et du disque de cellulose sont calculés et fabriqués de telle façon qu'une pression donnée ne puisse les vider. L'écoulement de l'eau en excès a lieu jusqu'au moment où l'équilibre est atteint entre l'eau contenue dans les pores du sol et celle contenue dans les pores des plaques poreuses. Le matériel est fourni par "SOIL MOISTURE EQUIPMENT CORP.",Santa Barbara, California.

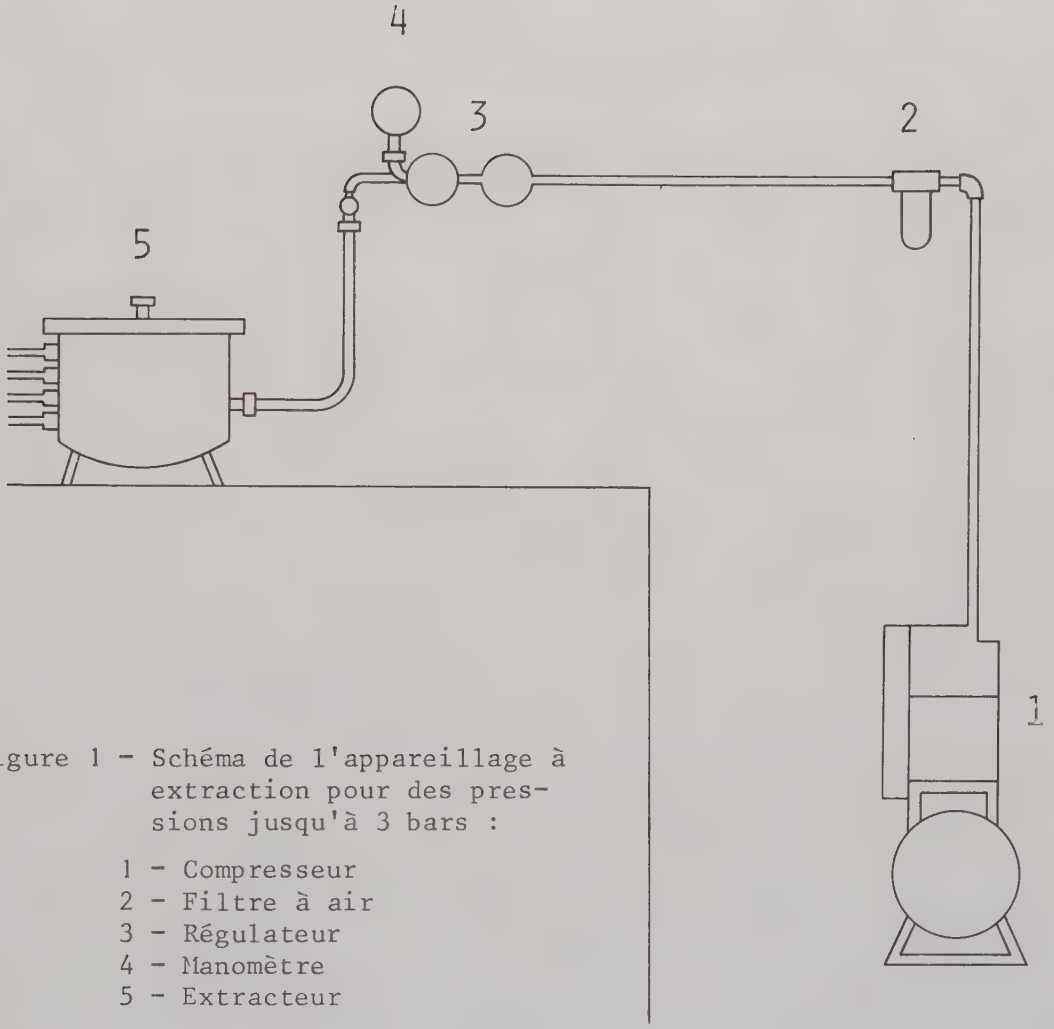


Figure 1 - Schéma de l'appareillage à extraction pour des pressions jusqu'à 3 bars :

1 - Compresseur
2 - Filtre à air
3 - Régulateur
4 - Manomètre
5 - Extracteur

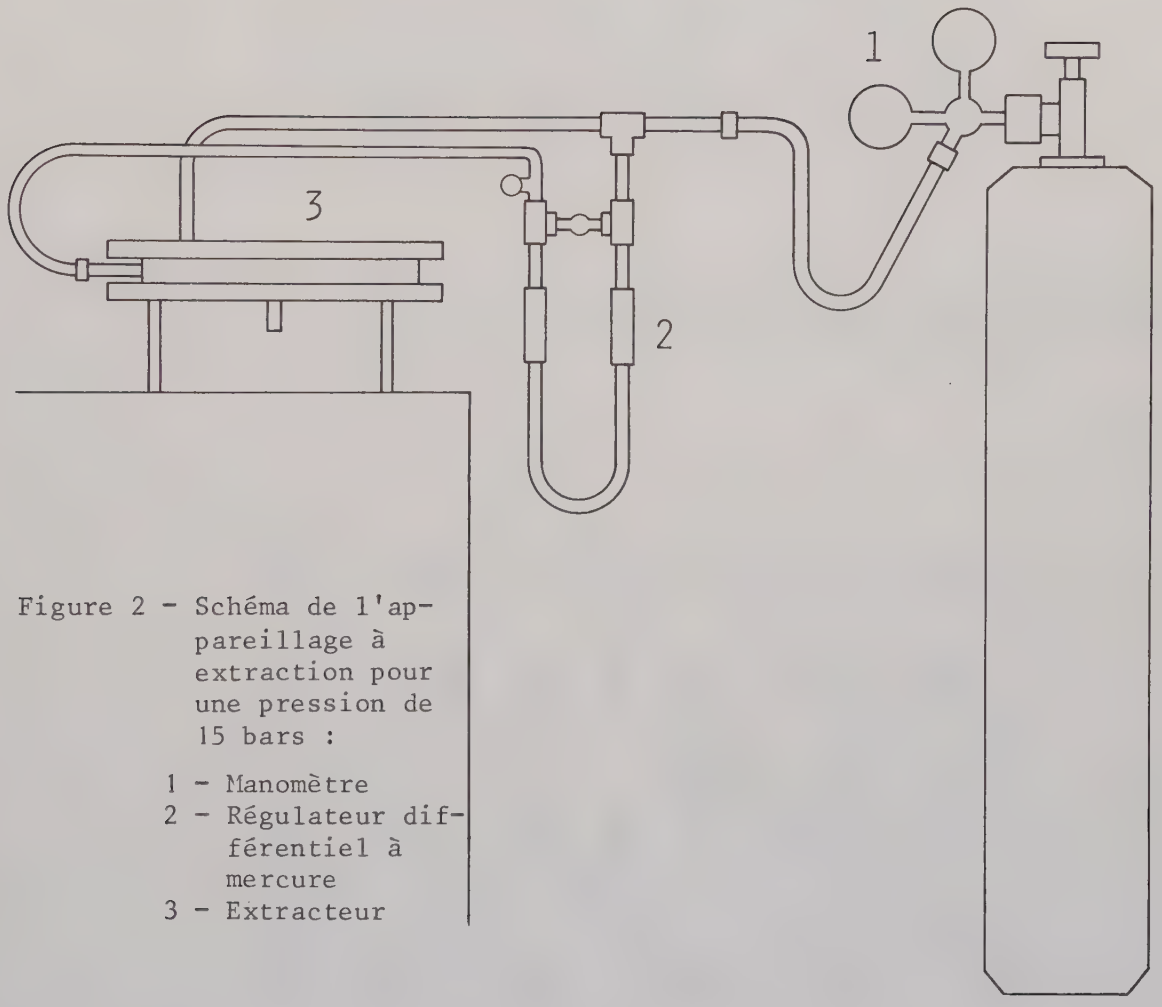


Figure 2 - Schéma de l'appareillage à extraction pour une pression de 15 bars :

1 - Manomètre
2 - Régulateur différentiel à mercure
3 - Extracteur

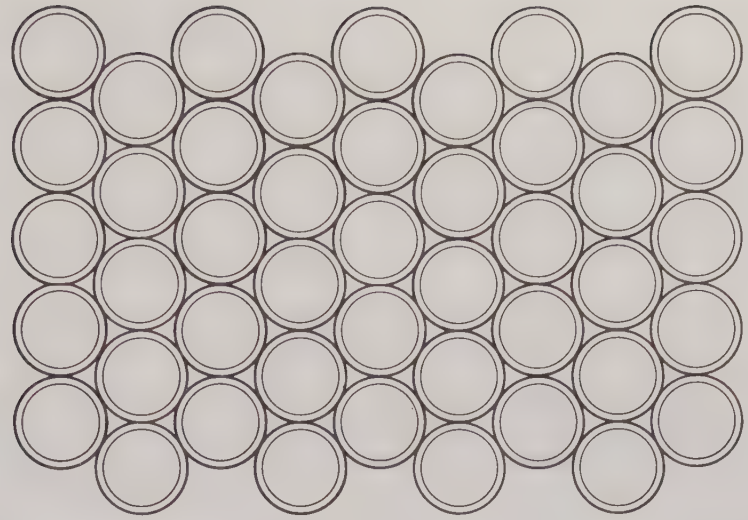


Figure 3 - Aspect d'une série de sphères situées sur un des plans constitutifs d'un minéral phylliteux suivant un assemblage compact (d'après HENIN et CAILLERE(8)).

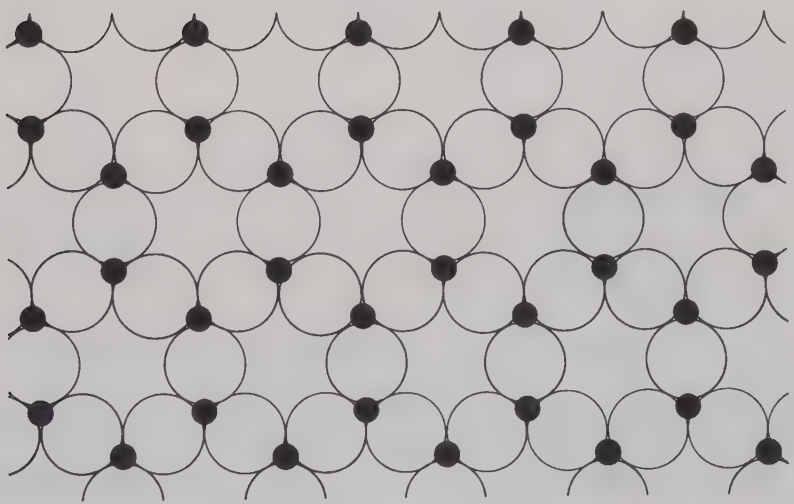


Figure 4 - Aspect d'une série de sphères situées sur un des plans constitutifs d'un minéral phylliteux suivant un assemblage hexagonal (d'après HENIN et CAILLERE(8)).

I B - ETUDE MINERALOGIQUE DU SOL

Cette étude s'adresse essentiellement à la mise en évidence des divers types d'argiles constituant le sol. Pour cela, nous utiliserons la diffractométrie de rayons X ; les résultats obtenus seront ensuite vérifiés par analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique et par spectrométrie I.R. Nous ferons tout d'abord un rappel sur la structure des minéraux argileux.

I B.1 - Structure des minéraux argileux (8)

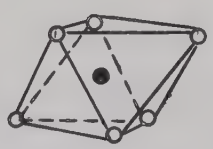
Cette structure est déterminée par la disposition des ions oxygène et hydroxyle. Ces ions sont disposés en couches selon deux arrangements : l'un valable uniquement pour les oxygénes, l'autre pour les oxygènes et les hydroxyles.

Cette dernière disposition constitue un assemblage compact (fig. 3). Pour les oxygènes uniquement, on obtient une structure dite hexagonale (fig. 4). Une couche tétraédrique est obtenue en superposant une couche hexagonale et une couche compacte, les atomes de silicium se plaçant au centre du tétraédre (fig. 5). Ce motif ($Si\ O_4$) va se répéter en donnant une couche $\left[(Si_2\ O_5)^{2-}\right]_n$. La couche octaédrique est obtenue par superposition de deux couches compactes. L'ensemble de trois sphères de la couche supérieure va coiffer un ensemble identique de la couche inférieure avec une rotation de 180°. Les atomes d'aluminium vont se loger à l'intérieur de l'octaédre (fig. 6).
Ce motif va se répéter dans la couche $\left[Al_2\ (OH)_4^{2+}\right]_n$.

● Silicium ○ Oxygène

Figure 5

Tétraèdre (SiO_4)



● Aluminium

Figure 6

Octaèdre (AlO_6)

Les feuillets élémentaires des minéraux argileux sont constitués par la succession de ces deux types de couches, les diverses possibilités d'arrangement permettant de distinguer les principaux groupes d'argiles. Trois groupes principaux sont ainsi définis par l'épaisseur de leur feuillet : 7 Å, 10 Å et 14 Å.

IB.1.1 - Groupe à 7 Å.

Il est formé par la superposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. On trouve dans ce groupe en particulier la *kaolinite*. La succession des ions dans ce minéral est la suivante :

Couche tétraédrique	6 O 4 Si	La couche octaédrique est dite dioctaédrique, le cation étant un élément trivalent, l'aluminium.
	4 O, 2 OH	
Couche octaédrique	4 Al	
	6 OH	

Dans ce groupe, se situe aussi la famille de *l'halloysite*. Les feuillets sont identiques aux précédents, mais ils sont séparés par une couche de molécules d'eau si bien que l'équidistance 001 est 10,1 Å . Par déshydratation à basse température, l'équidistance tombe à environ 7,4 Å.

IB.1.2 - Groupe à 10 Å.

Ce groupe est formé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Cependant à l'intérieur de ce groupe, la substitution de divers éléments conduit à des comportement différents.

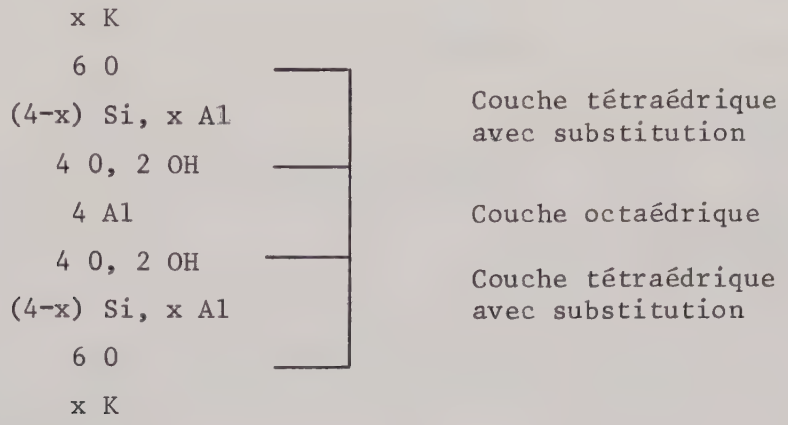
a) Substitution dans la couche octaédrique entre éléments trivalent et divalent.

Il en résulte un déficit de charges qui sera compensé par des cations échangeables. Citons en particulier la famille de la *montmorillonite* où le substituant est le magnésium. L'équidistance est alors variable car le nombre de molécules d'eau présentes entre les feuillets varie. La succession des ions est la suivante :

6 O	Couche tétraédrique
4 Si	
4 O, 2 OH	
(4-x) Al, x Mg	Couche octaédrique avec substitution
4 O, 2 OH	
4 Si	Couche tétraédrique
6 O	
x C.E.	C.E = cations équivalents
n H_2O	

b) Substitution dans la couche tétraédrique : silicium par aluminium.

L'équidistance est ici stable ; c'est le cas des *illites* (type mica). La compensation est fournie par des ions potassium et la valeur de x est de l'ordre de 0,5.



L'eau ne peut plus s'insérer dans les assemblages entre feuillets, d'où la stabilité de l'équidistance.

c) Substitution dans les deux couches octaédrique et tétraédrique.

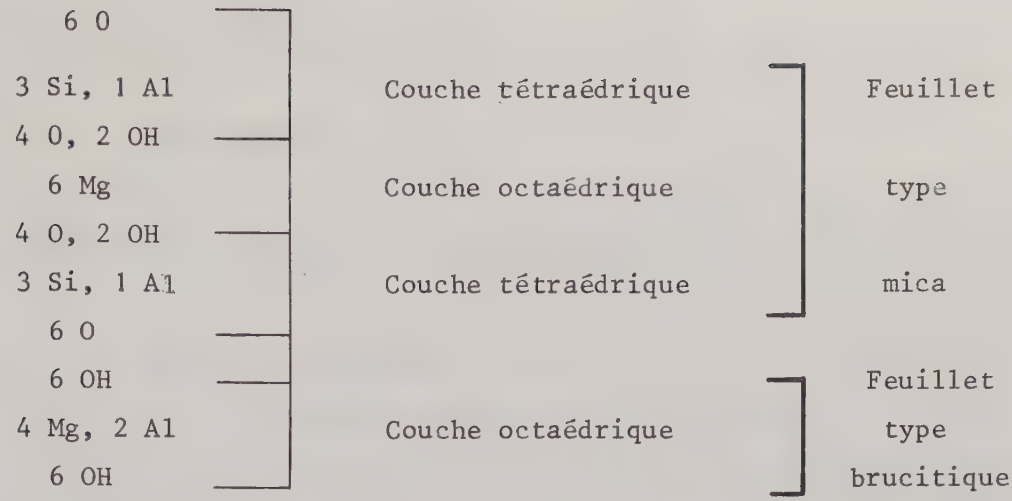
Ceci est la caractéristique de la famille des *vermiculites*. La formule générale est la suivante :

$$Si_{(4-x)}\ Al_{x} \qquad R_{y}^{3+}\ R_{(3-y)}^{2+}\ O_{10}\ \ (OH)_{2}\ C.E._{(x-y)}$$

x est souvent voisin de 1. R^{3+} est constitué en principe par des ions Fe^{3+} et R^{2+} par Fe^{2+} et Mg^{2+}. Les cations échangeables sont généralement constitués de magnésium. Entre les feuillets, deux couches de molécules d'eau peuvent s'insérer, ce qui explique une équidistance variable, mais contrairement à la *montmorillonite*, il n'y a pas de variation de l'équidistance par traitement au glycol.

IB.1.3 - Groupe à 14 Å

Il est formé de deux couches tétraédriques et de deux couches octaédriques. C'est la famille des *chlorites*. En fait, ces minéraux sont constitués d'un feuillet type mica et d'un feuillet type brucitique (hydroxyde de magnésium). Dans ce dernier, il peut y avoir substitution de magnésium par l'aluminium.



Dans cette famille, l'équidistance est constante.

I B.2 - Diffraction aux rayons X

Nous utilisons un appareil "PHILIPPS PW 1030" avec anticathode de cuivre, (longueur d'onde de la raie Kα du cuivre : 1,54178 Å). L'alimentation se fait sous 45 kv et 30 mA. Les échantillons argileux sont défloculés par centrifugations successives et la séparation des particules est effectuée par passage à l'homogénéiseur. On prélève ensuite à l'aide d'une pipette quelques ml de suspension contenant les particules argileuses. Ce prélèvement est versé sur une lame de verre jusqu'à l'obtention d'un ménisque. Les lames ainsi préparées sont placées à l'étuve à 40° C et séchées durant sept à huit heures. Un dépôt homogène est obtenu et les échantillons sont prêts pour l'analyse et placés sur le support du goniomètre. Plusieurs tests sont nécessaires :

- chauffage à 500° C
- traitement au glycol.

Le premier test se résume à analyser l'échantillon avant et après passage de la lame dans un four à 500° C pendant deux heures. Pour l'étude du gonflement au glycol, les lames sont disposées sur un support dans un dessiccateur dont le fond est empli de glycol. Les lames sont laissées dans cette enceinte, sous vide, pendant 24 heures au moins. Le spectre aux rayons X est alors enregistré.

Une autre série de tests porte sur des échantillons traités par des sels de magnésium et de potassium selon la méthode de JACKSON (9). La saturation par ces éléments est obtenue en centrifugeant les argiles en présence de solution saline molaire, acétate de magnésium ou chlorure de potassium.

Précisons de plus que pour la mise en évidence de *kaolinite*, l'argile

est traitée par l'acétate de potassium cristallisé par broyage intime dans un mortier selon la méthode d'ANDREW et collaborateurs (10).

I B.3 - Spectrométrie I.R.

Pour l'étude des spectres I.R., nous mélangeons intimement les argiles obtenues par sédimentation par pressage avec du bromure de potassium et nous utilisons un appareil "PERKIN ELMER" modèle Infracord 237 G.

I B.4 - Analyses thermiques

I B.4.1 - Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle est réalisée grâce à un microanalyseur B.D.L. couplé à un enregistreur Luxytrace "SEFRAM". L'échantillon de référence est la magnésie calcinée. La vitesse de chauffe est de 5° C par minute. Nous avons étudié des argiles non traitées et des argiles saturées par divers cations (calcium, magnésium, potassium), saturation obtenue par la même méthode que pour la diffraction aux rayons X.

I B.4.2 - Analyse thermogravimétrique

Les courbes thermopondérales sont obtenues à l'aide d'une thermobalance "ADAMEL". Le poids des échantillons de sol est de 500 mg.

I C - ETUDE DE LA REACTION ENTRE L'ACIDE NITREUX ET LES IONS FERREUX.

Pour réaliser ce travail, il faut d'une part pouvoir doser les dégagements gazeux lors de la réaction et d'autre part, avoir une méthode de dosage pour les nitrites et le fer ferreux. Pour ce dernier, nous utiliserons les méthodes colorimétriques qui sont plus commodes que les méthodes chimiques dans le domaine de concentration où nous opérons. Quant aux dosages des gaz dégagés, la chromatographie en phase gazeuse était la plus indiquée, un contrôle simplement qualitatif étant effectué par spectrographie de masse.

I C.1 - Spectrocolorimétrie

Le colorimètre utilisé est un appareil "JOUAN"Sénior 270. Les mesures seront effectuées à 520 mμ pour les nitrites et 510 mμ pour le fer.

Lo dosage des nitrites est effectué par la méthode classique : acide sulfanilique - αnaphtylamine (11). Les nitrites donnent lieu à la formation d'un sel de diazonium en présence de l'acide sulfanilique ; une coloration rouge est obtenue par addition d' αnaphtylamine. Les solutions ne peuvent être dosées que pour une teneur en azote comprise entre 0,002 mg et 0,006 mg pour 50 ml. Une solution étalon donne la

correspondance entre la densité optique et la quantité d'azote présent.

Le dosage du fer ferreux est réalisé en utilisant l'o-phénantroline comme réactif (11). Une solution étalon de sel de Mohr nous permet d'obtenir la correspondance densité optique-fer ferreux. La quantité de fer ferreux doit être comprise entre 0,1 et 0,5 mg pour 50 ml.

I C.2 - Chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons utilisé deux chromatographes montés au laboratoire (12) (fig. 7 a et b).

Le gaz vecteur est de l'hélium U (pureté $\geqslant$ 99,95 %) dont la pression à l'entrée du chromatographe est réglée à l'aide d'un détendeur basse pression à double détente "Parvabloc" ("AIR LIQUIDE"). Son débit est maintenu constant grâce à un régulateur "BROOKS" modèle 8744 et mesuré à la sortie par un débitmètre à bulle de savon. Les détecteurs utilisés sont des catharomètres "GOW-MAC" à immersion à quatre filaments en tungstène recouvert d'or. L'alimentation et le contrôle du détecteur sont assurés par un appareil "GOW-MAC" type 40-05-C, relié à un enregistreur Graphispot "SEFRAM". Nous avons fixé l'alimentation à 250 mA. L'ensemble colonne-détecteur est immergé dans un thermostat dont la température du bain est contrôlée grâce à un système "SECASI" avec une précision de $\pm$ 0,1° C. Ce dispositif est le seul qui nous permette de travailler à 25°C avec une précision satisfaisante. Les colonnes utilisées ainsi que les conditions opératoires seront décrites dans le chapitre II.

I C.3 - Spectographie de masse

L'appareil utilisé est un "VARIAN" Mat CH 5. Les échantillons gazeux sont introduits dans la chambre à l'aide de la seringue à gaz utilisée en chromatographie en phase gazeuse.

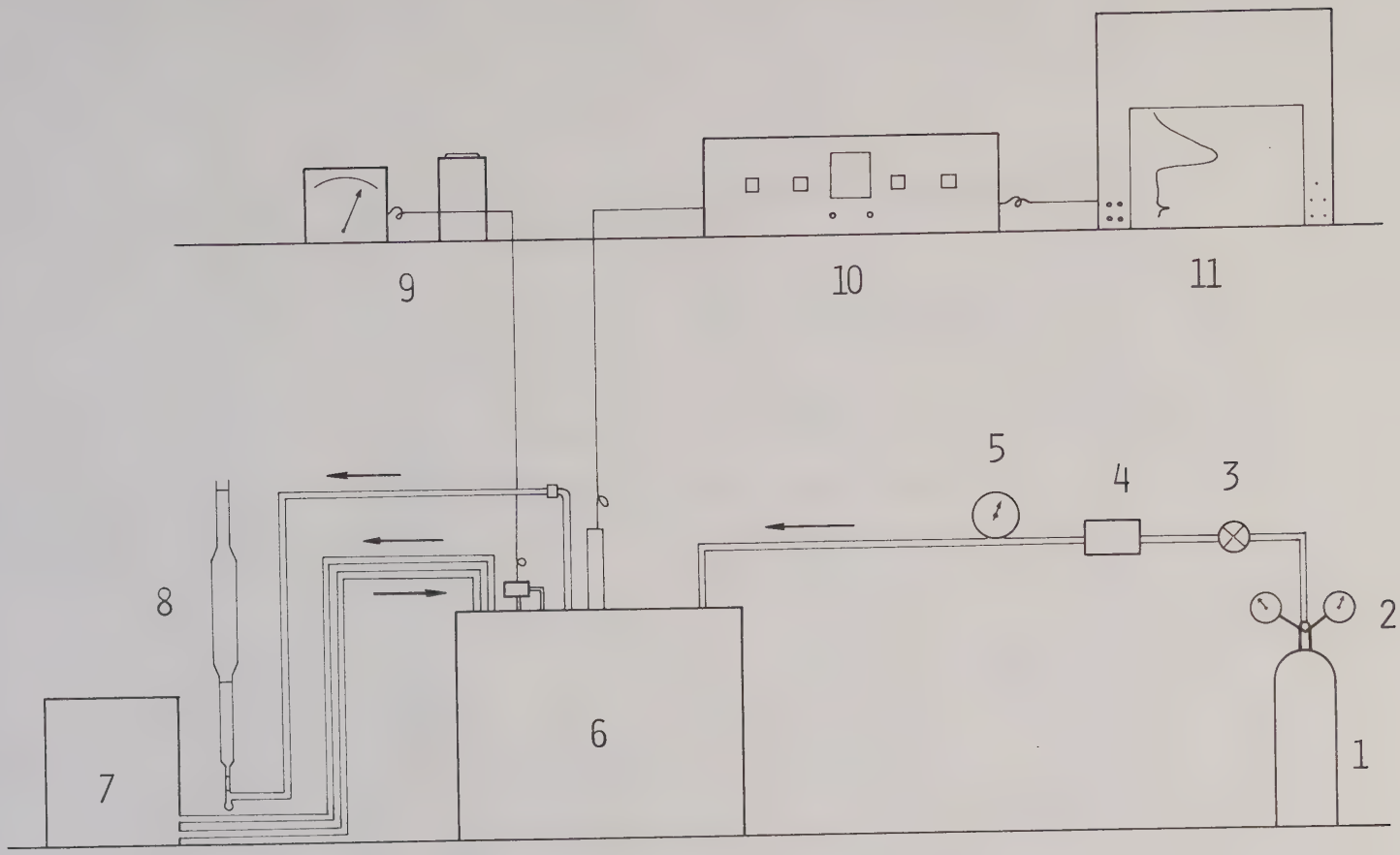


Figure 7 a - Schéma général de l'appareil

1 - Source d'hélium U
2 - Détendeur
3 - Règlage du débit
4 - Régulateur de débit
5 - Manomètre
6 - Thermostat et cellule de mesure
7 - Source froide
8 - Débitmètre à bulle
9 - Millivoltmètre et auto-transformateur
10 - Tension stabilisée et pont de mesure
11 - Enregistreur

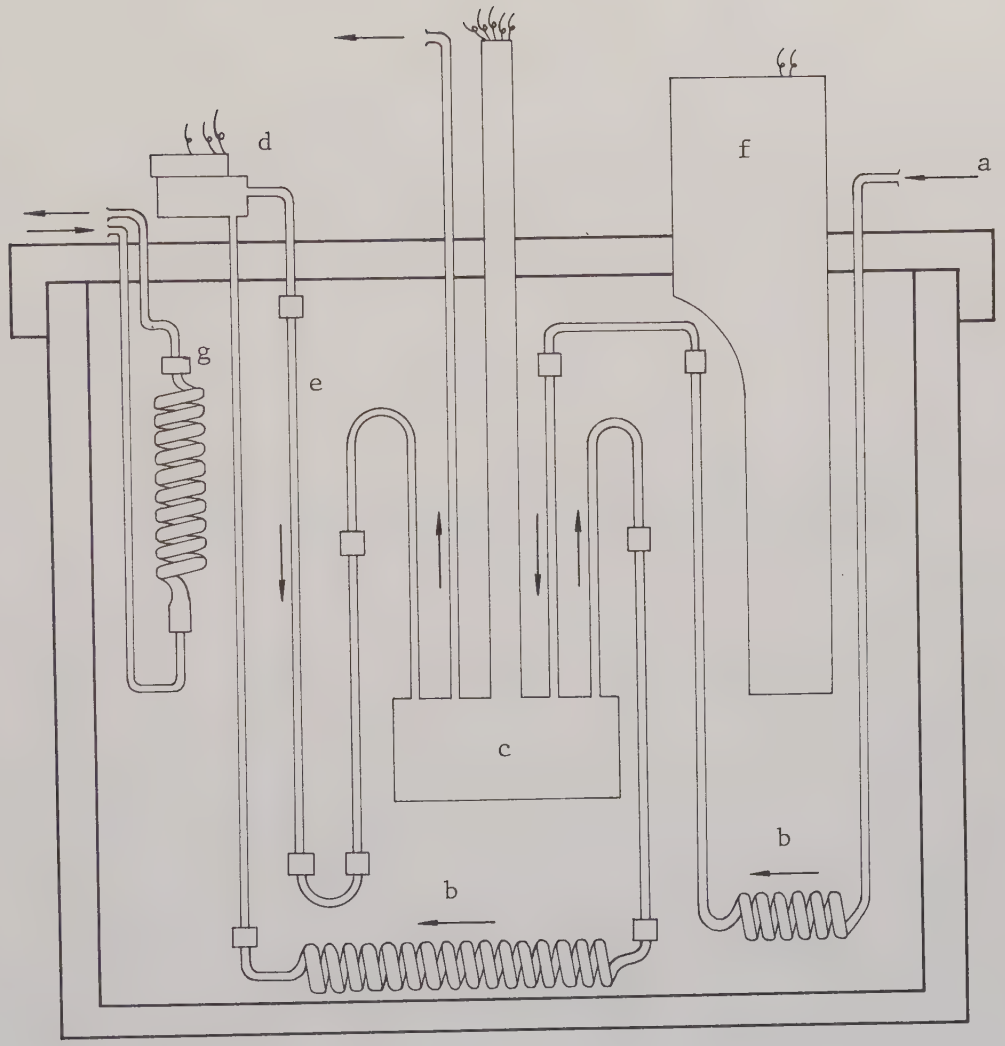


Figure 7 b - Thermostat et cellule de mesure
a - entréee du gaz vecteur
b - serpentins d'équilibrage thermique avant et après le passage dans le détecteur.
c - catharomètre
d - injecteur
e - colonne
f - thermostat à circulation
g - serpentin de refroidissement

REDUCTION DE L'ACIDE NITREUX PAR LES IONS FERREUX

- CHAPITRE II -

ETUDE DE LA REDUCTION, SOUS ATMOSPHERE INERTE, DE L'ACIDE NITREUX PAR LES IONS FERREUX

INTRODUCTION

L'acide nitreux HNO_2 est très instable : il n'a jamais pu être isolé pur. Toutefois, une solution d'acide nitreux peut être obtenue en ajoutant par exemple de l'acide acétique à une solution de nitrites. Cette solution d'acide nitreux présente des propriétés oxydantes ou réductrices. Traité par l'ozone ou l'eau oxygénée, l'acide nitreux est oxydé en acide nitrique. Par contre, il réagit avec l'hydrogène pour former du monoxyde d'azote NO, de l'hémioxyde d'azote N_2O, de l'azote N_2, de l'hydroxylamine NH_2OH et de l'ammoniac NH_3. Cette action oxydante a aussi été étudiée avec les sels ferreux, manganeux, les chlorures stanneux et titaneux. Cependant, cette réduction de l'acide nitreux pose certains problèmes. En effet, un travail récent sur les réactions des nitrites avec divers cations métalliques en milieu acide, effectué par NELSON et BREMNER (4), signale que moins de 50 % de l'azote des nitrites sont transformés en monoxyde d'azote NO. Il nous a paru intéressant de reprendre ce travail pour préciser les diverses réactions possibles lors de la réduction de l'acide nitreux. Le choix du fer ferreux comme cation métallique a été guidé par le fait qu'une application à des sols argileux contenant cet élément était envisagée.
La réduction de l'acide nitreux par les ions ferreux a été étudiée en premier par FISHER (1). La cinétique de cette réaction est décrite par ABEL et Coll. (13) ainsi que par SCHROER (2). Ils interprètent leurs résultats au moyen de la réaction :

$$2\ Fe\ SO_4 + H_2SO_4 + 2\ HNO_2 \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ NO + Fe_2\ (SO_4)_3$$

ou plutôt en notation ionique :

$$Fe^{++} + H^+ + HNO_2 \longrightarrow Fe^{+++} + NO + H_2O$$

Ces auteurs toutefois ne disposaient pas des méthodes modernes d'analyse et aucune réaction secondaire s'accompagnant d'un autre dégagement gazeux

n'est signalée. Plus récemment, GYANI et PRASAD (3) réalisent le dosage par potentiométrie, mais là aussi, les gaz dégagés ne sont pas mis en évidence. Par contre, NELSON et BREMNER (4) dosaient le monoxyde dégagé et émettaient deux hypothèses pour expliquer le fort déficit en azote. D'après ces auteurs, il y a soit formation d'hémioxyde d'azote N_2O et d'azote N_2, soit formation d'un complexe en solution avec le fer. Ce complexe pourrait exister entre le fer et le monoxyde dégagé ou entre les nitrites eux-mêmes et le fer.

Le présent travail consiste donc à étudier les divers paramètres pouvant influer sur la réaction de réduction de l'acide nitreux par les ions ferreux et conclure sur la nature des produits obtenus (14).

II A - CONDITIONS OPERATOIRES

Le premier problème à résoudre était l'obligation d'opérer sous atmosphère inerte. En effet, le choix d'un gaz inerte au-dessus de la solution est imposé par la nécessité de travailler en atmosphère rigoureusement exempte d'azote et d'oxygène. Des traces d'air risquent de transformer le monoxyde d'azote NO éventuellement dégagé en dioxyde NO_2, d'oxyder les ions ferreux en ions ferriques et rendent impossible le dosage de l'azote qui pourrait se former au cours de la réaction. Nous avons choisi l'hélium comme gaz inerte, ce dernier étant de plus le seul gaz vecteur (l'hydrogène étant exclu pour sa difficulté de manipulation) que nous puissions utiliser pour les dosages chromatographiques. La réaction est effectuée dans une cellule en plexiglas, dans laquelle on peut contrôler la nature de l'atmosphère et la pression (fig. 8). Le volume gazeux de la cellule est de 76 ml.
Le couvercle et le corps de la cellule sont assemblés à l'aide d'écrous à papillons, l'étanchéité étant assurée au moyen d'un joint torique placé dans une gorge creusée dans les parois de la cellule. Une vanne à quatre voies permet de mettre en relation l'intérieur de la cellule soit avec le vide ou l'hélium, soit avec un manomètre de précision. Les prélèvements gazeux pour les dosages chromatographiques seront effectués grâce à la présence d'un septum en caoutchouc. Ce type de cellule a été utilisé par NELSON et BREMNER (15). Nous lui avons adapté le manomètre afin de connaître la pression correspondant à divers stades de la réaction.

Les deux solutions utilisées pour effectuer la réaction sont obtenues à partir de réactifs R.P. "PROLABO" : nitrite de sodium et sulfate ferreux $Fe\,SO_4, 7H_2O$. La solution de nitrite de sodium, directement placée dans la cellule, est dégazée sous vide à l'aide d'une pompe à palettes, puis au moyen de la vanne à quatre voies, on introduit de l'hélium à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (de l'ordre de 1,02 bar). Cette opération est répétée plusieurs fois, jusqu'au moment où le contrôle de l'atmosphère par chromatographie en phase gazeuse, ne traduit plus la présence d'oxygène, ni d'azote. Le sel ferreux est dissout dans une solution tampon (pH = 5) ; la solution ferreuse ainsi obtenue, dégazée sous vide, est introduite à l'aide d'une seringue graduée par le septum en caoutchouc.

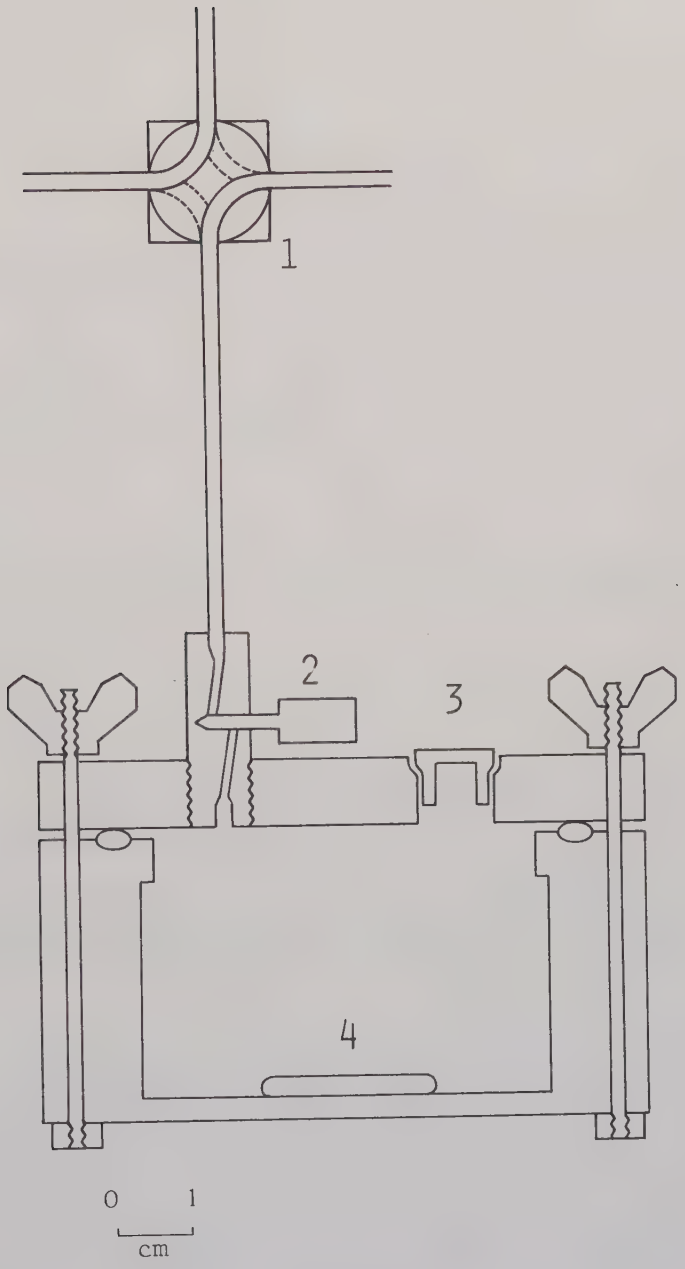


Figure 8 - Cellule réactionnelle. Vue en coupe

1 - Vanne à quatre voies
2 - Vanne à pointeau
3 - Septum en caoutchouc
4 - Agitation (barreau aimanté)

Un deuxième paramètre important devait être fixé : le pH de la solution. Nous voulons étudier la réaction en milieu acide, mais une étude préalable de la stabilité de l'acide nitreux nous a montré que c'est seulement à pH 5 qu'aucune décomposition notable n'est relevée au bout de 24 heures et à 25° C (cf. tableau 1).

TABLEAU 1

pH	Proportion d'acide nitreux décomposé
3	87, 5 %
4	31,5 %
5	0 %

Une diminution du pH risquerait d'entraîner une décomposition spontanée de l'acide nitreux suivant :

$$2\ HNO_2 \longrightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

Le pH sera donc fixé à une valeur de 5 pour toutes les manipulations par l'emploi d'un mélange acide acétique-acétate de sodium.

La température de la cellule réactionnelle est maintenue constante par immersion dans un thermostat "SECASI". La cellule étant ainsi thermostatée, on note la pression initiale et l'on provoque l'agitation magnétique.

Pour vérifier la première hypothèse émise par NELSON et BREMNER (4), c'est-à-dire divers dégagements gazeux au cours de la réaction, il était nécessaire de pouvoir doser le monoxyde d'azote NO, l'hémioxyde d'azote N_2O, l'azote N_2 et les nitrites restants. Pour les dégagements gazeux, nous avons utilisé les chromatographes décrits dans le chapitre TECHNIQUES et METHODES. Nous précisons toutefois ici les conditions particulières d'utilisation selon les cas. Pour le dosage de l'hémioxyde, la colonne utilisée est en acier inoxydable de 4,75 mm de diamètre interne et de 100 cm de longueur, remplie de "silica gel" 60/80 Mesh. La température est fixée à 60° C et le gaz vecteur, l'hélium U, a un débit de 40 ml/mn. La séparation azote et monoxyde d'azote des autres gaz est effectuée sur une colonne plus longue (120 cm) remplie de "tamis moléculaire" 5 Å 60/80 Mesh. Cette colonne est activée par chauffage à 400° C pendant quatre heures, puis utilisée à une température de 25° C, température à laquelle l'hémioxyde est retenu quasi irréver-

siblement. Le débit du gaz vecteur est là aussi de 40 ml/minute. Les deux constituants des colonnes, tamis moléculaire et "silica gel" sont fournis par "COAST ENGINEERING LABORATORY", California.

Les étalonnages préalables sont effectués en injectant des quantités connues des divers gaz purs. L'azote, l'hémioxyde et le monoxyde d'azote, l'hélium U nous ont été fournis par "L'AIR LIQUIDE". Notons cependant que des injections de monoxyde en quantité inférieure à 50 µl ne donnent pas de chromatogrammes très reproductibles ; ce fait avait été déjà signalé par KIPPING et JEFFEY (16). Nous opérerons donc de telle façon que les quantités analysées soient toujours supérieures à cette valeur.

Pour cette partie quantitative, nous pouvions mesurer la surface des pics obtenus sur les chromatogrammes. Toutefois, les pics enregistrés étant fins et parfaitement symétriques, nous nous sommes borné à mesurer leur hauteur directement sur l'enregistrement (fig. 9). Les temps de rétention des divers produits dosés sont les suivants :

Azote	: 9 minutes
Monoxyde d'azote	: 15 minutes
Hémioxyde d'azote	: 4 minutes

Les dosages des gaz sont réalisés sur deux prélèvements différents dans la cellule réactionnelle. Une amélioration aurait pu être apportée en utilisant une chromatographie avec programmation de température (17) qui nous aurait permis de réaliser le dosage des trois constituants sur un seul prélèvement. Malheureusement, notre matériel ne nous permet pas de travailler dans de telles conditions.

Les nitrites restant en fin de réaction sont dosés par spectrocolorimétrie en utilisant comme solution de référence la solution ferreuse initiale convenablement diluée.

Nous effectuerons aussi un contrôle de la nature des gaz dégagés par spectrographie de masse.

II B - RESULTATS ET DISCUSSION

Tout d'abord, nous devions savoir si les diverses réactions en milieu acide des ions ferreux avec les nitrites et les divers oxydes d'azote que nous avons mis en évidence étaient en accord avec les données thermodynamiques. Dans le tableau 2, nous donnons les valeurs des enthalpies libres et des potentiels d'oxydo-réduction calculées par CHAO et KROONTJE (18).

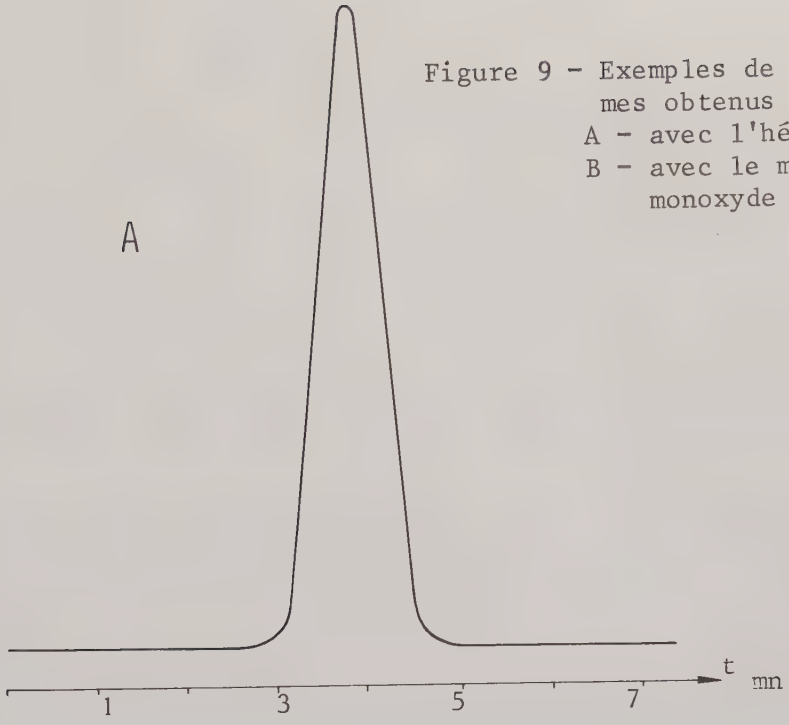


Figure 9 - Exemples de chromatogrammes obtenus :
A - avec l'hémioxyde d'azote
B - avec le mélange azote-monoxyde d'azote.

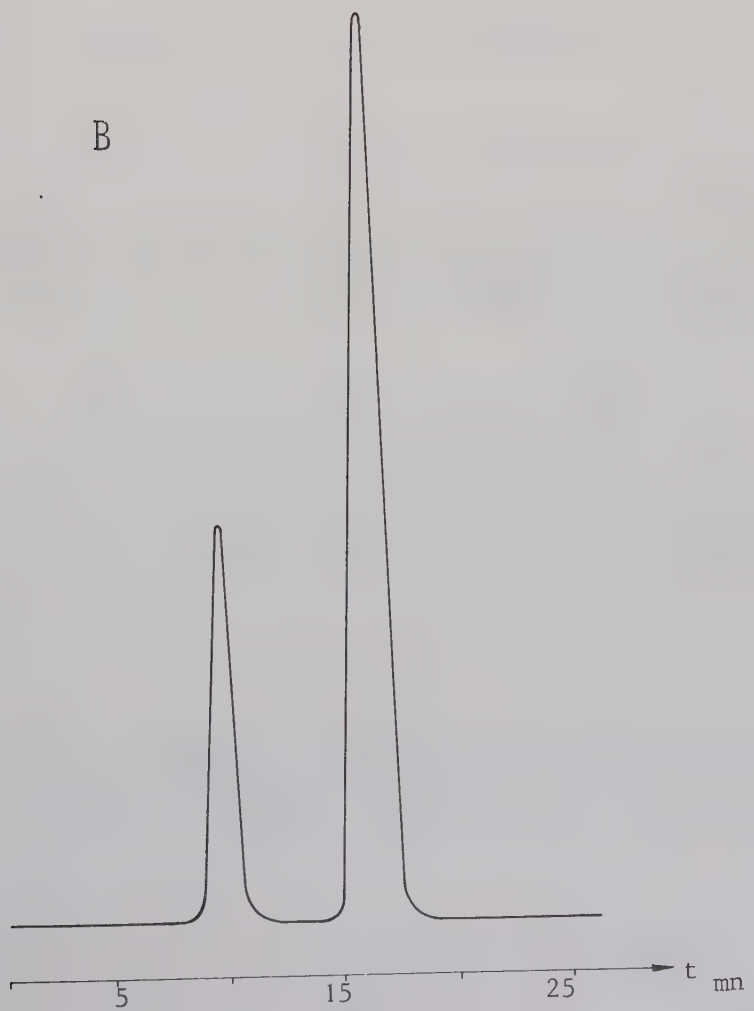


TABLEAU 2

	REACTIONS	ΔG° kcal	Δ E° volt
I	$HNO_2 + H^+ + Fe^{++} \longrightarrow NO + Fe^{+++} + H_2O$	- 5,37	- 0,229
II	$2\ NO + 2\ H^+ + 2\ Fe^{++} \longrightarrow N_2O + 2Fe^{+++} + H_2O$	- 37,81	- 0,809
III	$N_2O + 2\ H^+ + 2\ Fe^{++} \longrightarrow N_2 + 2Fe^{+++} + H_2O$	- 45,92	- 1,008

Ces trois types de réactions sont possibles, mais nous allons constater qu'elles ont lieu avec des prépondérances différentes selon les conditions expérimentales.

Nous étudions successivement :

- l'effet de l'agitation lors de la réaction,
- l'effet des concentrations relatives en nitrite et en ions ferreux,
- l'effet de la température,
- enfin, à 25° C, la cinétique de la réaction.

Dans tous les cas, plusieurs expériences sont réalisées en nous plaçant autant que possible dans les mêmes conditions de pression. Il n'a pas été noté de variation du pH au cours des réactions. Les résultats des dosages seront donnés en faisant intervenir la correction due à la pression.

II B.1 - Effet des concentrations relatives

Nous avons étudié les trois cas suivants :

- conditions stoechiométriques (2 : 2), par rapport à la réaction I tableau 2,
- excès de nitrite (2 : 1),
- excès d'ions ferreux (1 : 2).

La solution de nitrite de sodium utilisée est équivalente à 1,08 mg d'azote par ml (5,323 g $NaNO_2$ par litre). Nous avons fait varier simplement le volume de cette solution introduit dans la cellule réactionnelle :

- 10 ml pour 2:2 et 2:1 soit 10,8 mg d'azote
- 5 ml pour 1:2 soit 5,4 mg d'azote.

La solution ferreuse est préparée en dissolvant 0,9730 g de sulfate ferreux $Fe\ SO_4, 7H_2O$ R.P. dans 50 ml de solution tampon, soit M = 0,07. Là encore, nous avons fait varier le volume introduit dans la cellule :

- 10 ml pour 2:2 et 1:2 soit 40 mg de fer
- 5 ml pour 1:2 soit 20 mg de fer.

Précisons que pour le cas 2:1, nous avons réalisé des expériences avec 20 mg de fer dans 10 ml. Les résultats obtenus sont du même ordre que pour 5 ml.

Les dosages sont effectués après 24 heures de réaction dans la cellule placée dans le bain thermostaté à 25° C. Tous les résultats sont exprimés pour plus de commodité en pourcentage d'azote et sont consignés dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Nitrite /fer	2:1	2:2	1:2
% N :			
N_2	10	14	34
NO	73	68,5	22,5
N_2O	12	14	42
Total	95	96,5	98,5
% NO_2^- ayant réagi	48	66	91
Variation de pression en bar	0,130	0,200	0,080

Les résultats obtenus dans les cas (2:1) et (2:2) confirment bien que la réaction principale conduit à la formation de monoxyde d'azote. Toutefois, les formations d'hémioxyde et d'azote sont loin d'être négligeables. La proportion de nitrite ayant réagi (66 %) dans le cas 2:2, indique que la réaction est loin d'être terminée au bout de 24 heures comme le montrera ultérieurement la cinétique de la réaction. Par contre, dans le cas où il y a excès de nitrite (2:1), la quantité de nitrite ayant réagi est nettement plus importante : 48 %, proche des 50 % théoriques. Il semblerait que la réaction soit plus rapide et même peut-être plus complète au vu des résultats obtenus pour la cinétique de la réaction.

Lorsqu'il y a excès d'ions ferreux (1:2), la quantité de nitrite ayant réagi est très importante (91 %), ce qui est logique. Mais ici l'hémioxyde devient prépondérant, le monoxyde par contre est en faible quantité et l'azote en quantité importante. Les réactions II et III de réduction deviennent prépondérantes : cet oxyde, à mesure qu'il est formé, est réduit par les ions ferreux en excès. Il semble que le fort déficit du bilan en azote signalé par NELSON et BREMNER (4) soit simplement dû à la prépondérance des réactions II et III ; ces auteurs en effet ne dosaient ni l'azote, ni l'hémioxyde. La deuxième hypothèse émise, c'est-à-dire la formation d'un complexe entre le monoxyde et la solution de sulfate ferreux, $FeSO_4NO$, signalé par MANCHOT (19) ne semble pas devoir être retenue. Toutefois, nous avons constaté dans les résultats des dosages que la quantité globale d'azote retrouvée était toujours inférieure à 100 %. Il était donc possible que ce léger déficit soit dû à des traces de complexe ou, du moins, à une solution partielle du monoxyde dans la solution. Le chauffage à 100°C serait suffisant pour chasser totalement l'oxyde dissout ; une expérience conduite dans ces conditions, dosage du monoxyde avant et après chauffage à 100°C, ne nous a pas donné des résultats concluants, car, à l'ébullition, la décomposition possible de l'acide nitreux n'ayant pas réagi n'est pas à exclure. Il faut noter toutefois que dans les premières heures de la réaction, la solution est brun-noirâtre, ce qui serait caractéristique de l'existence du complexe. Comme aucun déficit important ne se manifeste dans les dosages, il est très vraisemblable que ce complexe a une stabilité faible dans les conditions expérimentales choisies.

Les variations de pression constatées sont différentes selon les expériences considérées. Ceci s'explique par le fait que d'une part la quantité de nitrite ayant réagi n'est pas identique dans chaque cas et d'autre part, que les proportions des divers constituants gazeux formés sont variables : le nombre de moles de gaz formé est donc différent. Nous avons calculé ce nombre respectif de moles formés au cours de la réaction selon les conditions expérimentales (Tableau 4).

TABLEAU 4

GAZ DEGAGE	NOMBRE DE MOLES X 10^5		
	2 : 2	2 : 1	1 : 2
N_2	3,46	1,87	6
NO	34,85	26,5	7,86
N_2O	3,57	2,12	7,36
Total	41,88	30,49	21,22

A partir de ces valeurs, la variation de pression correspondante peut être calculée :

$$V.\Delta P = RT\ \Delta n \text{ soit : } \Delta P = \frac{RT}{V}\ \Delta n$$

ΔP = variation de pression ; V = volume occupé par les gaz

Δn = variation du nombre de moles gazeuses

R = constante des gaz parfaits ; T = température Kelvin

Nous connaissons la température (25°C) et le volume V occupé à partir du volume de la cellule (paragraphe II A) et de celui des solutions introduites.

Les variations de pression correspondantes sont comparées à celles mesurées (Tableau 5)

TABLEAU 5

Type de réaction	V ml	ΔP calculée (en bar)	ΔP mesurée (en bar)
2 : 2	56	0,190	0,200
2 : 1	61	0,125	0,130
1 : 2	61	0,005	0,080

Les valeurs calculées et mesurées sont concordantes, ce qui exclut la présence en quantité importante d'un autre oxyde d'azote éventuellement formé au cours des réactions et que nous n'aurions pas dosé. Toutefois, la présence d'ions ferreux n'aurait-elle pas une influence sur la décomposition de l'acide nitreux avec, en particulier, formation de dioxyde d'azote ? Cet oxyde serait, de toute façon, présent à l'état de traces. Nous avons donc dosé le mélange gazeux, au bout de 24 heures de réaction, par spectrométrie de masse dans le cas stoechiométrique et dans le cas où il y a excès de fer ferreux (cf. fig. 10). Nous n'avons mis en évidence, en effectuant un spectre de masse de 2 à 100, ni traces de NO_2 (pic 46), ni traces d'un autre oxyde d'azote que ceux déjà dosés dans le mélange gazeux. Nous avons tenu compte du bruit de fond de l'appareil pour donner ces valeurs, en particulier pour l'hémioxyde, qui se traduit par le même pic que le dioxyde de carbone et pour l'azote qui est toujours présent dans la chambre. Nous explicitons, dans le tableau 6, les divers ions mis en évidence.

TABLEAU 6

m/e / 4	14	16	17	18	28	30	32	44
Ions / He^+	N^+	O^+	OH^+	H_2O^+	N_2^+	NO^+	O_2^+	N_2O^+

Les résultats obtenus confirment bien, d'autre part, que les quantités respectives de NO, N_2 et N_2O sont différentes dans les deux cas considérés.

II B.2 - Effet de l'agitation

Nous avons vu précédemment que, dans le cas où il y a excès d'ions ferreux, la quantité d'hémioxyde formé devenait prépondérante. Il nous a paru intéressant de préciser dans quelles conditions se réalisait la réaction II, génératrice de l'hémioxyde. Elle a lieu au sein de la solution puisqu'elle est sensible à l'excès de fer ferreux. Nous avons modifié les conditions opératoires précédentes, simplement en supprimant l'agitation au sein du liquide. Le monoxyde, produit par la réaction I, a ainsi moins de facilité pour passer dans la phasegazeuse et, ayant une solubilité importante dans une solution de sulfate ferreux (20), reste donc dans la solution. Nous avons conduit l'expérience dans les mêmes conditions que 2 : 2, pendant 24 heures à 25°C et cette fois, sans agitation (cf. tableau 7).

Figure 10 - Spectres de masse

A : Conditions stoechiométriques (2:2)
B : Excès de fer ferreux (1:2)

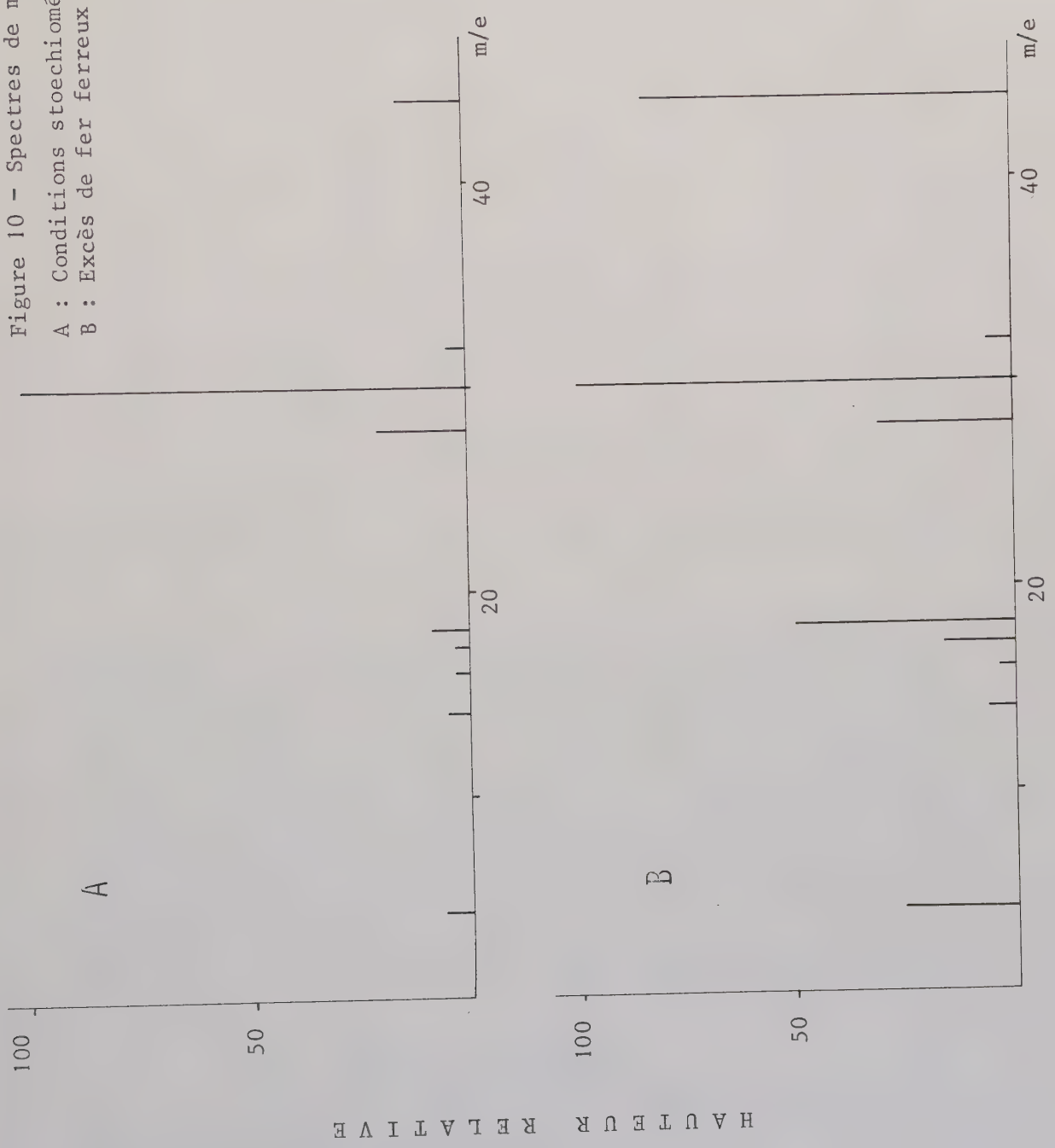


TABLEAU 7

Nitrite / Fe^{++}	2 : 2 avec agitation	2 : 2 sans agitation
% N		
N_2	14	12
NO	68,5	53
N_2O	14	32
Total	96,5	97
% NO_2^- ayant réagi	66	65
Variation de pression en bar	0,200	0,130

La constatation importante est que la quantité de monoxyde a diminué tandis que celle d'hémioxyde augmentait sensiblement de la même valeur. Par contre, la faible variation de la proportion d'azote ne nous permet pas de tirer des conclusions valables. Au fur et à mesure que le monoxyde se forme, la réaction II entre ce dernier et les ions ferreux a bien lieu au sein de la solution. L'étude de l'effet de la température confirmera cette constatation. Par contre, la quantité de nitrite ayant réagi au bout de 24 heures est sensiblement la même (66-65 %), ce qui prouve que la réaction principale est indépendante de l'agitation. Malgré ce même état de la réaction, la variation de pression enregistrée n'est pas la même dans les deux cas : ceci s'explique encore par le fait que ce ne sont pas des moles de gaz identiques qui se trouvent dans le mélange gazeux.

II B.3 - Effet de la température

Il était intéressant de voir l'action de la température, d'une part, sur la quantité de nitrite ayant réagi, ce qui peut renseigner sur la cinétique de la réaction et, d'autre part, sur les "réactions secondaires" II et III. Nous avons réalisé pendant 24 heures les expériences à 7°C et à 42°C dans les conditions 2 : 2. Nous consignons les résultats dans le tableau 8, en rappelant ceux obtenus à 25°C.

TABLEAU 8

Température en °C	7	25	42
% N :			
N_2	13	14	11,5
NO	62,5	68,5	81,5
N_2O	23,5	14	7,2
Total	99,0	96,5	100,2
% NO_2^- ayant réagi	54	66	71
Variation de pression en bar	0,090	0,200	0,250

La quantité de nitrite ayant réagi augmente avec la température, ce qui était prévisible ; il faut noter toutefois que, au bout de 24 heures, même à 42°C, la réaction est loin d'être complète. Les proportions de monoxyde formé augmentent considérablement avec la température (de 62,5 % à 7°C jusqu'à 81,5 % à 42°C), alors que celles d'hémioxyde décroissent (de 23,5 % à 7°C jusqu'à 7,2 % à 42°C). Cette constatation rejoint celle faite lors des expériences sans agitation. A basse température, le monoxyde formé reste plus facilement dissous dans la solution, ce qui favorise sa réduction en hémioxyde ; à température relativement élevée, le monoxyde passe directement dans la phase gazeuse, ce qui explique que la quantité d'hémioxyde formé soit faible.

Par contre, la quantité d'azote formé est sensiblement identique dans tous les cas, ce qui semblerait indiquer que la température n'a aucune influence sur sa formation. De plus, au cours des expériences sans agitation, le dégagement d'azote n'augmente pas, bien que la quantité d'hémioxyde formé soit plus importante et, d'autre part, l'augmentation de la quantité d'azote dans le cas où il y a excès de fer ferreux, peut s'expliquer par la réaction suivante :

$$2\ HNO_2 + 6\ Fe^{++} + 6\ H^+ \longrightarrow 6\ Fe^{+++} + N_2 + 4\ H_2O$$

De ce fait, l'hypothèse d'une réduction de l'hémioxyde en azote par les ions ferreux (réaction III) semble très improbable, d'autant plus que les sels ferreux n'ont de surplus aucune action sur l'hémioxyde (21).

Il semblerait que la réduction, en milieu aqueux et sous atmosphère inerte, de l'acide nitreux , par les ions ferreux se fasse selon deux réactions simultanées, mais d'importance différente, conduisant :

- à la formation de monoxyde, ce dernier étant réduit en hémioxyde, cette réaction pouvant devenir prépondérante dans certains cas ;

- à la formation d'azote directement à partir des nitrites, cette réaction ayant une faible importance, sauf lorsque les ions ferreux sont en excès.

II B.4 - Cinétique de la réaction

Nous avons tenté de suivre la cinétique de réduction des nitrites par les ions ferreux, dans les conditions 2 : 2 avec agitation. Nous avons réalisé, à 25°C, quatre expériences différentes, puis effectué les dosages de NO, N_2 et N_2O dégagés et des nitrites ayant réagi. Pour rendre l'exploitation des résultats plus aisée, nous les exprimerons en milligrammes d'azote N (tableau 9) en indiquant, de plus, pour les nitrites, la proportion d'ions ayant réagi.

TABLEAU 9

Temps	5 h 30 mn	15 h 30 mn	24 h	47 h
$N\text{-}N_2$	0,68	0,83	0,97	1,04
N-NO	3,61	4,44	4,88	4,53
$N\text{-}N_2O$	0,92	0,99	1,00	1,34
NO_2^- ayant réagi				
mg	5,36	6,96	7,12	9,04
%	49,7	64,5	66	84

Nous nous bornerons à tracer la courbe de disparition des nitrites et d'apparition de NO, N_2 et N_2O en fonction du temps pour des expériences d'une durée n'excédant pas 24 heures (fig. 11), la raison en étant formulée dans la discussion.

La réaction débute très rapidement puisqu'au bout de 5 heures 30 minutes, pratiquement 50 % des nitrites présents ont réagi. Ensuite, la réaction se poursuit très lentement : au bout de 47 heures, seulement 84 % des nitrites ont disparu. Dans l'expérience de 47 heures, nous constatons un fort déficit en azote (la somme des diverses quantités en N_2, NO et N_2O correspond à 77 % seulement de nitrite ayant réagi). La quantité de monoxyde dosé a diminué par rapport à celle observée au bout de 24 heures ; 4,53 mg contre 4,88 mg. La quantité d'hémioxyde a augmenté, mais il n'a pas compensé cette diminution. Il se produit, après 24 heures de réaction, un autre phénomène. Deux hypothèses peuvent être émises. Le monoxyde, laissé longtemps au contact de la solution, serait absorbé par cette dernière, ce qui expliquerait sa diminution dans les prélèvements gazeux et le fort déficit constaté dans le bilan final. L'autre hypothèse consiste à admettre qu'il y a réaction du monoxyde au contact de l'eau selon le schéma (20) :

$$4\ NO + 2\ H_2O \longrightarrow NOH\text{-}NOH + 2\ HNO_2$$

ou

$$4\ NO + H_2O \longrightarrow N_2O + 2\ HNO_2$$

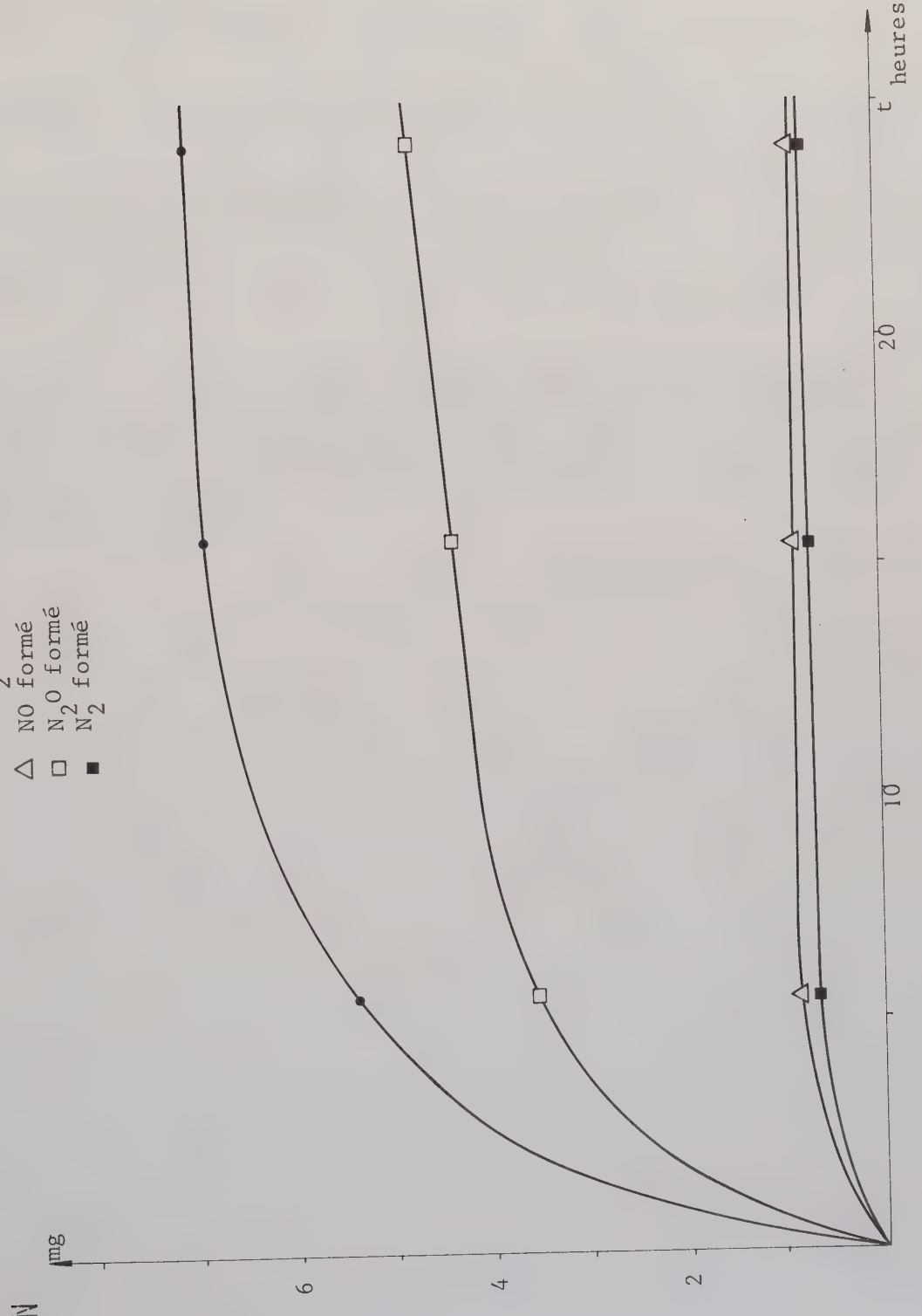
Toutefois, l'acide hyponitreux (NOH-NOH) formé étant instable, il libère par décomposition de l'hémioxyde, et d'après les deux réactions précédentes, nous devrions obtenir de l'hémioxyde et des nitrites détectables au cours des dosages. Nous ne pouvons pas conclure sur ce point mais, à ce stade, il est très vraisemblable que les ions ferreux n'ont aucune action.

II C - CONCLUSION

En milieu aqueux, tamponné à pH 5, la réaction complexe entre les ions ferreux et les nitrites a été étudiée sous atmosphère inerte, en faisant varier un certain nombre de paramètres.

La réaction principale est bien la formation de monoxyde, mais la réaction secondaire, qui se traduit par une réduction de cet oxyde en hémioxyde, peut prendre une grande importance lorsque le monoxyde a tendance à rester au sein de la solution (aucune agitation, température basse) ou lorsque les ions ferreux sont en grand excès par rapport au nitrite. Par contre, l'hypothèse admettant la réduction de l'hémioxyde en azote, qui serait le terme ultime de la réaction, ne semble pas être vérifiée. Au contraire, il semblerait que deux réactions principales aient lieu simultanément :

Figure 11 - Cinétique de la réaction



- la première conduirait à la formation de monoxyde qui serait réduit, en partie, à son tour en hémioxyde au fur et à mesure de sa formation (réactions 1 et 1').

Réaction 1 : $HNO_2 + H+ + Fe^{++} \rightarrow NO + Fe^{+++} + H_2O$

Réaction 1': $2\ NO + 2\ H^+ + 2\ Fe^{++} \rightarrow N_2O + 2\ Fe^{+++} + H_2O$

- la deuxième conduirait à la formation d'azote, obtenu directement par réduction des nitrites (réaction 2).

Réaction 2 : $2\ HNO_2 + 6\ Fe^{++} + 6\ H^+ \rightarrow 6\ Fe^{+++} + N_2 + 4\ H_2O$

En conclusion, les proportions des produits formés au cours de la réaction sont fortement tributaires des conditions expérimentales et la moindre modification d'un paramètre peut conduire à des résultats bien différents. Nous pouvons expliquer les problèmes soulevés par NELSON et BREMNER (4) par une simple question de concentration relative des deux réactifs.

- PHYSICO-CHIMIE et MINERALOGIE DU SOL -

- CHAPITRE III -

- ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DU SOL -

INTRODUCTION

L'étude du support du fer ferreux, en l'occurrence des sols d'étangs, était nécessaire avant d'étudier la réaction nitrite-fer ferreux dans ce milieu naturel.

Les sols utilisés sont prélevés dans la Réserve biologique de la DOMBES (Ain), située à VILLARS-les-DOMBES. La région dombiste est d'origine glaciaire et doit être classée dans le Riss I (22).
La Réserve proprement dite comprend cinq étangs : Grand Turlet, Petit Turlet, Bogue, Sainte-Anne et Bel-Air (Fig. 12). Les prélèvements ont été effectués au bord de quatre étangs dans les lieux indiqués (Fig. 12) ; le sol de Bel-Air ne pouvait être prélevé à cause de travaux.

Plusieurs paramètres pouvaient intervenir et étaient très importants à connaître : la teneur en fer ferreux, le pH du sol, sa texture, sa porosité et sa composition en minéraux. Le dosage du fer ferreux sera explicité dans le CHAPITRE IV. Nous avons donc étudié ici les principales propriétés physico-chimiques du sol ainsi que sa composition minéralogique.

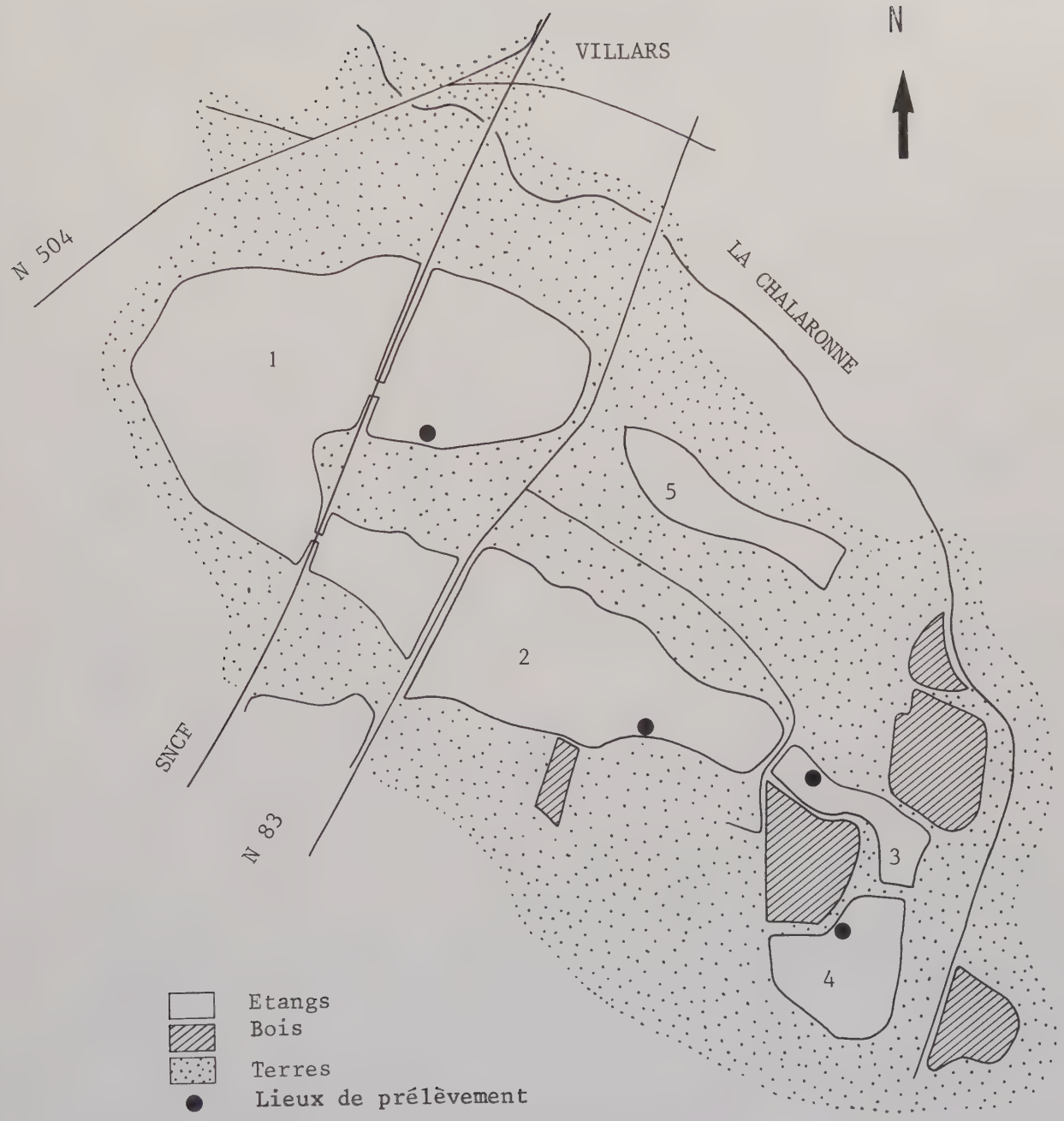
III A - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

III A.1 - Mesure du pH

Les sols de ces étangs présentent tous un caractère nettement acide. Les pH sont mesurés par la méthode normalisée (23): 20 g de sol sont placés dans un bêcher de 50 ml. On ajoute 20 ml d'eau distillée et on agite durant 30 minutes. On laisse reposer une heure et le pH est mesuré. Les pH sont les suivants :

- Grand Turlet : 4,6
- Petit Turlet : 5,2
- Sainte-Anne : 5,4
- Bogue : 5,6

Les pH des quatre étangs sont donc tous voisins de 5.



1. Grand-Turlet
2. Petit-Turlet
3. Sainte-Anne
4. Bogue
5. Bel-Air

III A.2 - Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique, effectuée par la méthode de la pipette de Robinson, nous donne la répartition suivante :

- Argile < 0,002 mm 13 à 15 %
- Limons fins 0,002 à 0,02 mm 19 à 25 %
- Limons grossiers 0,02 à 0,05 16 à 25 %
- Sables fins 0,05 à 0,2 mm 17 à 19 %
- Sables grossiers 0,2 à 2 mm 2 à 3 %

Ces résultats sont comparables à ceux cités par PINGEON (24). Si l'on prend les deux valeurs extrêmes en pourcentage pour les quantités d'argile et de limons (fins et grossiers), on obtient 13 et 15 % pour les argiles, 35 et 50 % pour les limons. Les deux points obtenus dans le diagramme des textures (25), se trouvent dans la zone correspondant à une texture argilo-limono-sableuse. Notons d'autre part que si l'on calcule le seuil de fendillement défini par $2A + L \geq 60$, formule dans laquelle A est le pourcentage d'argile et L celui de limon (25), on trouve une valeur de 61 à 80 en prenant les valeurs extrêmes données par l'analyse granulométrique. Le seuil de fendillement est donc franchi et on ne sera pas surpris de la formation de fissurations importantes en période sèche.

III A.3 - Porosité

La porosité est étudiée sur des échantillons prélevés en bord d'étang. En effet, il était difficile de travailler sur le fond de l'étang lui-même en raison de la présence importante de vase. Une condition essentielle pour pouvoir appliquer la théorie des capillaires est qu'il y ait le moins de modification possible de l'échantillon du sol lors du départ de l'eau. Or, nous avons constaté des tassements non négligeables des échantillons lors de leur passage dans la presse à membrane. Nous ne pouvions donc étudier le fond de l'étang et les prélèvements ont été alors effectués en bordure de celui-ci. Ce sont les résultats ainsi obtenus que nous allons exprimer.

La masse volumique apparente mesurée par la méthode du cylindre est de 1,36 ; la masse volumique réelle déterminée par la méthode du flacon est de 2,55. La porosité totale sera donc :

$$\text{Porosité \%} = 100 \left(1 - \frac{d}{D} \right)$$

$$= 100 \left(1 - \frac{1,36}{2,55} \right)$$

$$= 46,6 \%$$

Cette porosité est donc bien de l'ordre de 50 %, valeur obtenue sensiblement pour un grand nombre de sols. Toutefois, nous allons constater que la microporosité, qui correspond à la valeur obtenue pour une pression de 1 bar, est prépondérante. Nous donnons dans le tableau 10, le pourcentage d'humidité en fonction de la pression appliquée. Pour une pression nulle, nous avons la valeur de "l'humidité actuelle".

TABLEAU 10

Pression en bar	% H_2O/P sec	Pression en bar	% H_2O/P sec
0	31,7	2	13,8
1/3	29,9	3	11,5
1/2	23,8	10	8,75
1	21,6	16	6,5

A partir de ces valeurs, nous obtenons comme nous l'avons vu au paragraphe II A2.1, le pourcentage en volume des pores correspondants en multipliant simplement la teneur en humidité par la masse volumique apparente du sol. Le rayon équivalent des pores est calculé en appliquant la formule de JURIN. Ces différentes valeurs sont exprimées dans le Tableau 11.

TABLEAU 11

Pression en bar	Rayon des pores en µ	Volume des pores % en volume	Pression en bar	Rayon des pores en µ	Volume des pores % en volume
1/3	4	40,6	2	0,75	18,8
1/2	3	32,3	3	0,5	16,2
1	1,5	29	10	0,15	11,9
			16	0,1	8,8

Figure 13 - Courbe représentant le volume des pores en fonction de leur rayon.

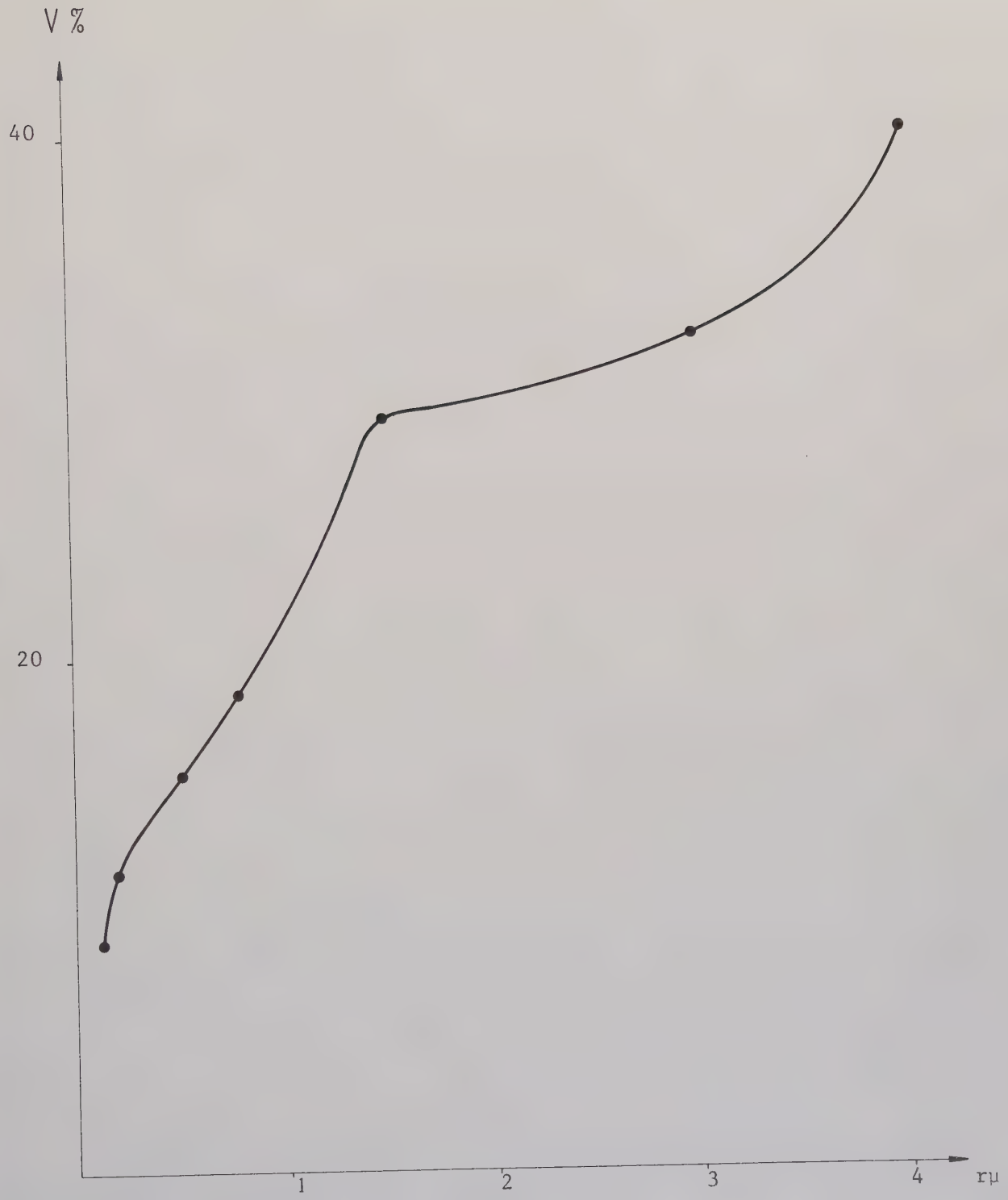
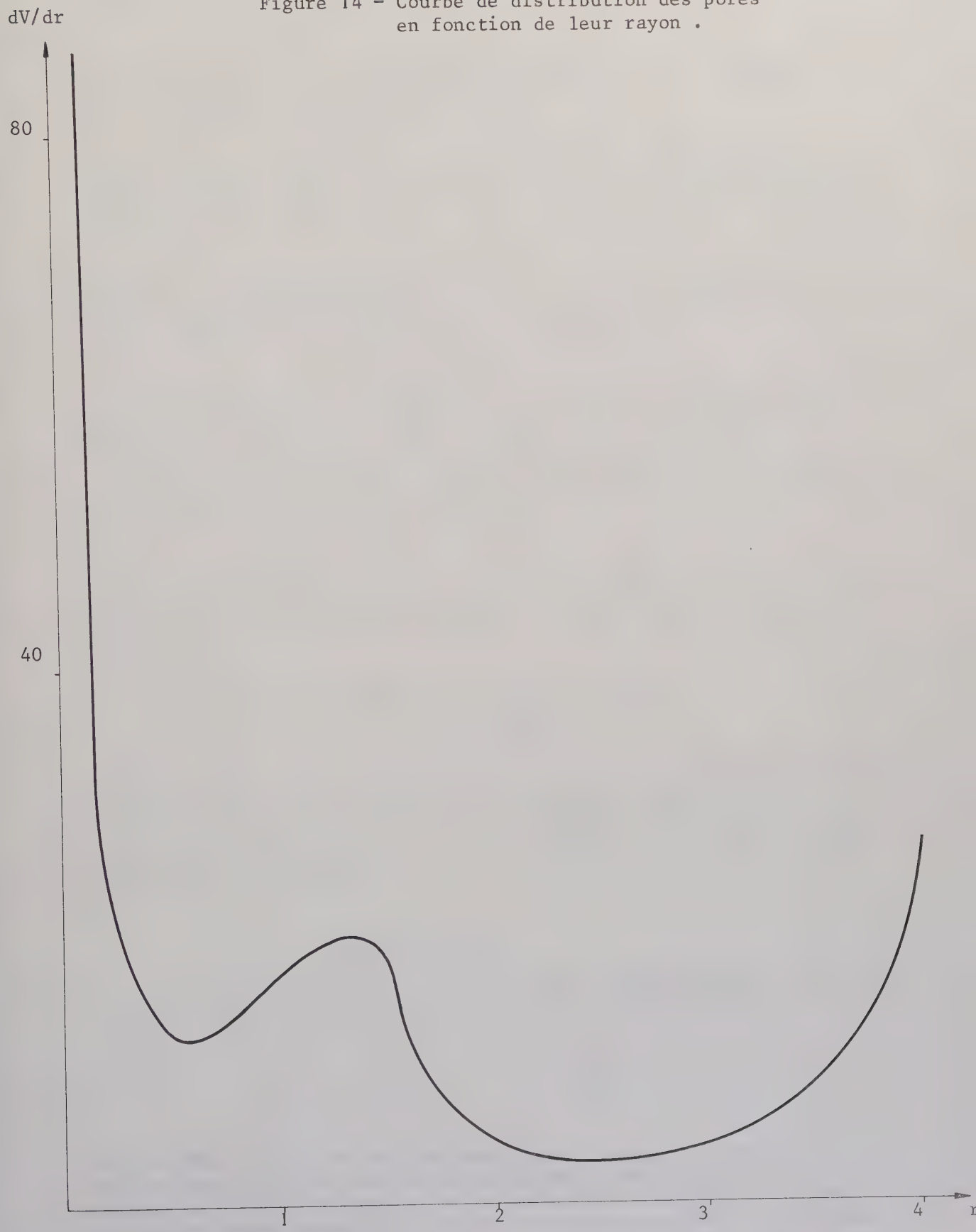


Figure 14 - Courbe de distribution des pores en fonction de leur rayon .



A partir de ces valeurs, nous traçons la courbe V % = f (r) (Fig.13). On en déduit alors la courbe de distribution des pores en traçant dV/dr en fonction du rayon (Fig. 14).

Cette courbe présente trois maximums. Le premier, très net, pour un rayon de pore de l'ordre de 0,1 - 0,15µ ; le second, beaucoup plus faible, pour des rayons de 1,2 - 1,4µ et enfin, le dernier, pour des rayons de l'ordre de 4µ .

Le nombre de pores de faible rayon est donc très important, ce qui explique la faible perméabilité et la forte capacité en eau (32 %) du sol étudié. On peut alors penser qu'un tel milieu pourra contenir du fer à l'état ferreux et sera donc facilement réducteur.

La microporosité, en pourcentage, est donnée par la valeur des volumes des pores en pourcentage obtenue pour une pression appliquée d'un bar (6). Elle est donc de l'ordre de 29 %, ce qui laisse une macroporosité de l'ordre de 18 %. Cette prépondérance de la microporosité confirme bien les conclusions exprimées antérieurement. Notons "qu'un sol parfait" doit avoir une microporosité et une macroporosité du même ordre de grandeur, soit 25 % environ.

A titre comparatif, nous donnons les résultats obtenus pour un sol sableux de la région de Loyettes (Ain) (25). La masse volumique apparente est de 1,26 et la masse volumique réelle de 2,51 . La porosité totale est donc :

$$\text{Porosité } \% = 100 \times \left(1 - \frac{1,26}{2,51} \right) = 49,8 \ \%.$$

Pour une pression de 1 bar, le pourcentage d'eau par rapport au poids sec est de 16 %, soit un volume de pores correspondant de 20 %. La microporosité, qui correspond sensiblement à cette valeur, est donc de 20 % et la macroporosité de l'ordre de 30 %. Il y a donc pratiquement inversion des valeurs des deux porosités par rapport à celles obtenues pour la Dombes.

III A.4 - Analyse chimique

L'analyse chimique, effectuée sur plusieurs échantillons de l'étang de Bogue, montre une teneur en silice très élevée :

SiO_2	: 84,3 %	Fe_2O_3	: 6,6 %
Al_2O_3	: 5,3 %	S total	: 2,5 %.

Les analyses effectuées sur les autres sols donnent une teneur en silice identique. Dans le cas du sol de Petit Turlet, la teneur en fer est plus faible alors que celle en soufre total est de l'ordre de 5 %. La teneur en matière organique est toujours très faible, environ 1 %. Précisons que le fer ferreux est aussi présent : nous revien-

drons sur cette question dans le dernier chapitre.

La forte teneur en silice est déjà signalée par MAS (26) et nous avons essayé de déterminer la quantité de *quartz*, mis en évidence par diffractométrie aux rayons X, par la méthode signalée par BLACK (27). L'échantillon est traité par fusion avec le pyrosulfate de sodium. Le résidu blanc obtenu est repris par la soude 0,5 N, à l'ébullition. Nous obtenons un résidu qui représenterait 69,5 % de *quartz*. Par diffractométrie aux rayons X, on retrouve bien les équidistances caractéristiques du *quartz* α , mais aussi des pics de faible intensité qui correspondent aux *feldspaths* (Fig. 15). Nous n'avons pas effectué leur dosage, mais il semblerait que leur proportion soit faible. Notons que l'on retrouve ces pics caractéristiques dans les diffractogrammes obtenus sur la phase argileuse uniquement. Si nous faisons abstraction des *feldspaths*, la différence entre la teneur en silice totale et celle en *quartz*, soit 15 %, environ, représenterait la proportion de silice due aux silicates.

III B - ETUDE MINERALOGIQUE

Nous avons vu par analyse granulométrique que la partie argileuse constituait une fraction d'environ 15 % du sol. Il nous a paru intéressant de déterminer les divers silicates constituant cette phase.

Nous ferons ici une distinction entre les divers étangs car, si les argiles du Grand Turlet, Petit Turlet et Bogue sont identiques, il semblerait qu'un constituant supplémentaire se trouve dans celles de Sainte-Anne.

III B.1 - Techniques utilisées

Nous avons tout d'abord étudié ces argiles par diffractométrie aux rayons X par dépôt sur lame de verre. Ensuite, nous avons tenté de vérifier les résultats par d'autres méthodes : analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrique, analyse par spectrométrie infra-rouge.

III B.2 - Résultats

III B.2.1 - Diffractométrie aux rayons X

Nous allons considérer dans un premier temps, le cas des sols des trois étangs (Petit Turlet, Grand Turlet, Bogue) qui ont donné des résultats absolument identiques.

- Argiles des sols de Bogue, Petit Turlet, Grand Turlet :

a) Argiles non traitées.

Les principales équidistances et leur intensité relative (Fig. 16) sont rassemblées dans le tableau 12.

Figure 15 - Diffractogramme X du résidu blanc obtenu par traitement du sol par le pyrosulfate de sodium puis par la soude.

1 - Quartz 2 - Feldspath

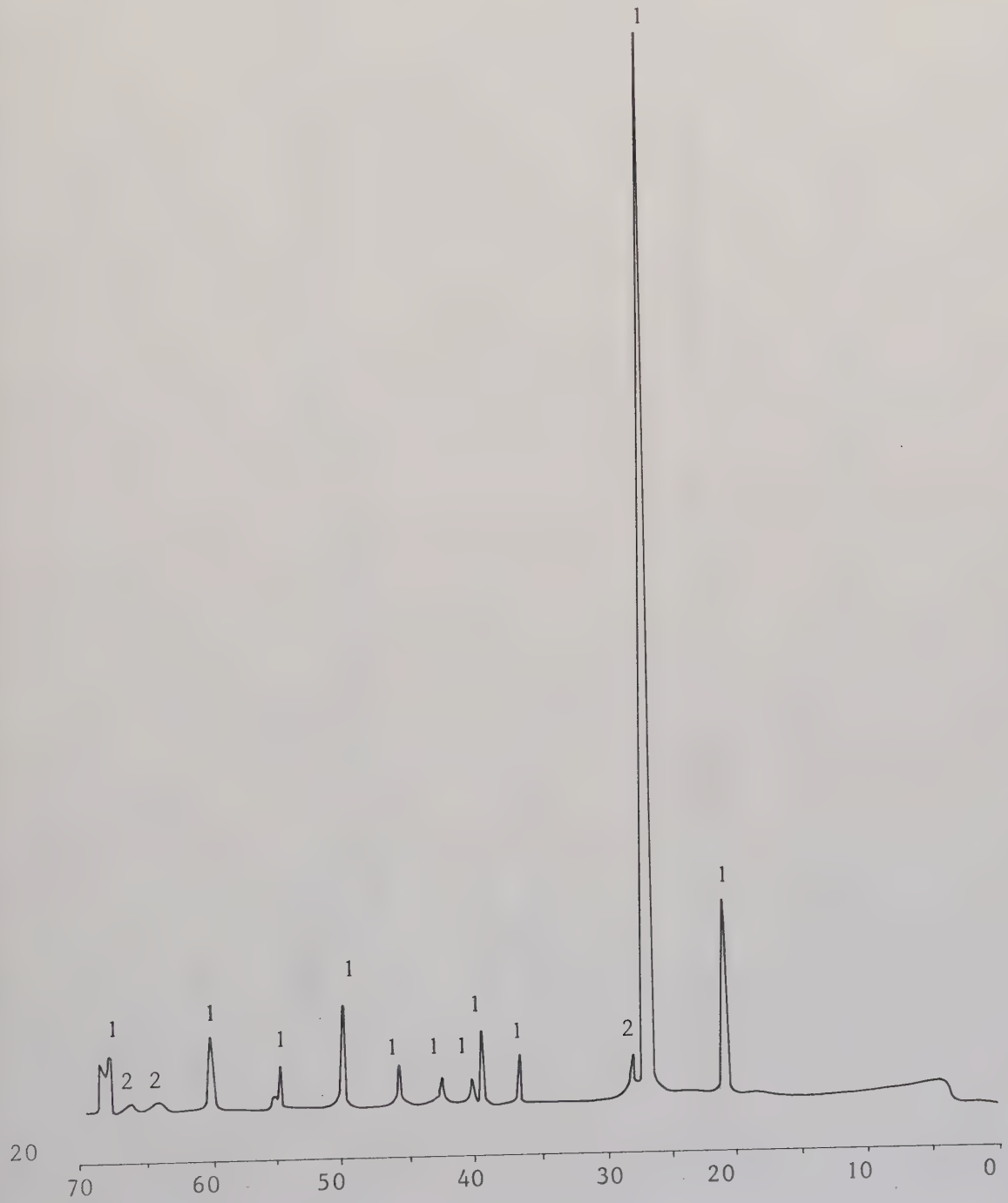


Figure 16 - Diffractogramme X de l'argile non traitée de l'étang de Bogue.

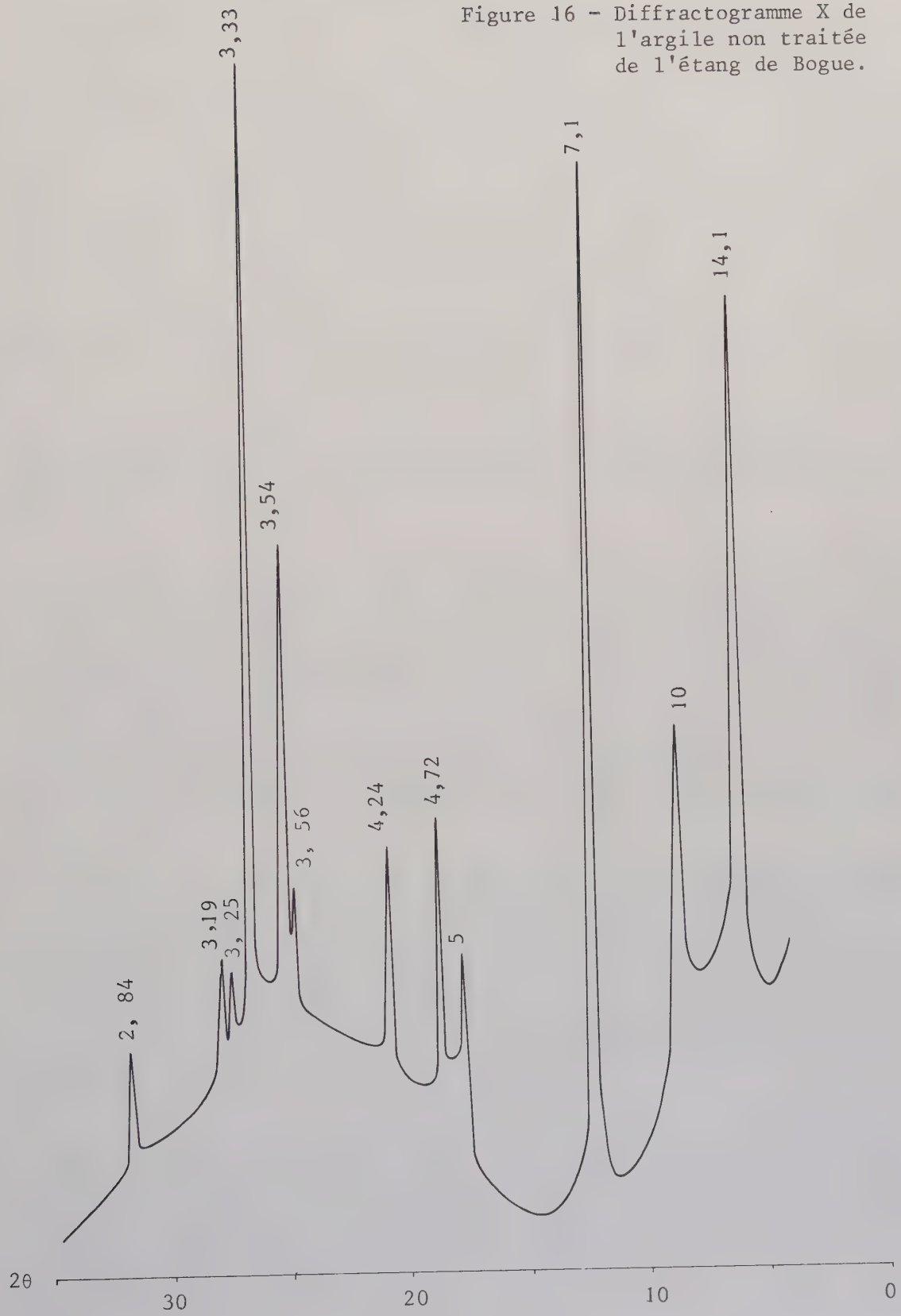


TABLEAU 12

d Å	$1/I_1$	d Å	$1/I_1$	d Å	$1/I_1$
14,1	70	4,72	30	3,33	100
10	30	4,24	25	3,25	10
7,1	100	3,56	15	3,19	10
5	20	3,54	50	2,84	10

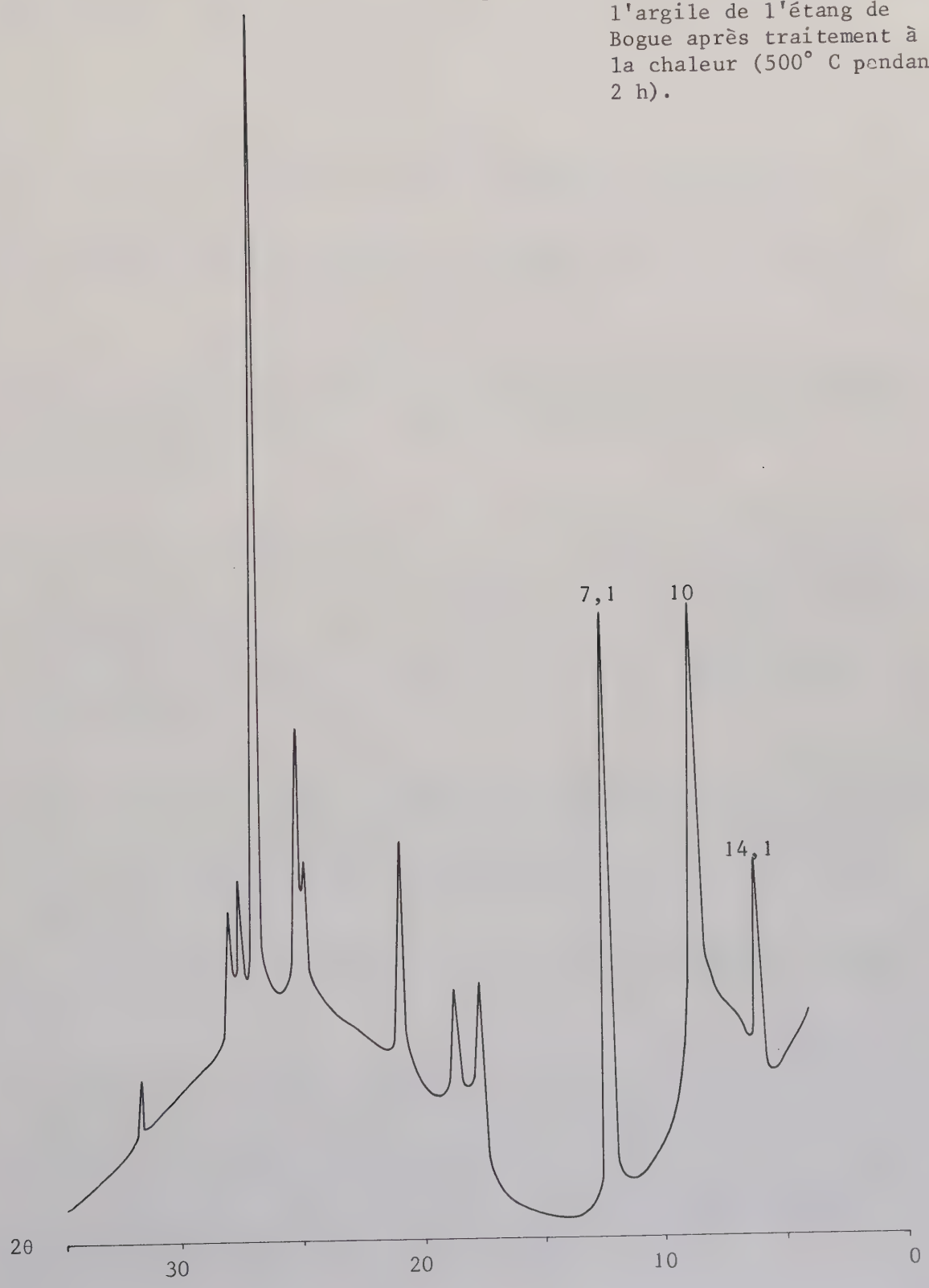
Précisons que les diffractogrammes obtenus ne présentent aucun pic net en-dessous de l'équidistance signalée ci-dessus, ce qui explique que nous ne reproduisions les spectres dans les figures que jusqu'à une valeur $2\theta = 35°$.

Le traitement des argiles par l'éthylène-glycol ne produit aucune variation du diffractogramme ; il n'y a donc pas trace de gonflement. Par contre, le traitement à la chaleur (2 heures à 500°C) provoque plusieurs changements d'intensité de pics (Fig. 17). Nous ne constatons la disparition d'aucun pic mais celui à 14,1 A subit une nettre diminution, de l'ordre des 3/4 de son intensité initale et nous observons une augmentation du pic à 10,0 Å . Il y a donc contraction, sous l'action de la chaleur, du réseau de 14,1 Å à 10,0 Å . L'intensité du pic à 7,1 Å diminue également, mais l'atténuation est relativement peu importante. Par contre, l'intensité des deux pics à 4,24 et 3,33 Å ne subit aucune variation.

CONCLUSION. - L'absence totale de gonflement sous l'effet du traitement à l'éthylène-glycol, semble d'ores et déjà écarter l'hypothèse de la présence *de montmorillonite, de chlorite gonflante et d'halloysite*. Le traitement à la chaleur provoque une contraction partielle du pic à 14,1 Å , qui se retrouve à 10,0 Å et une diminution de l'intensité du pic à 7,1 Å . La première observation ne peut s'expliquer que par la présence de *montmorillonite* ou de *vermiculite*. Or, nous avons vu qu'il n'y avait aucune variation du diffractogramme par traitement à l'éthyléne-glycol, la présence de *vermiculite* semble donc certaine.

D'autre part, l'intensité relativement importante dú pic résiduel à 14,1 Å ne peut s'expliquer que par la présence d'un autre type d'argile résistant à la chaleur, la *chlorite*. La diminution de l'intensité du pic à 7,1 Å, ainsi que la présence d'un faible pic vers 3,56 Å, pourraient indiquer une argile du type *kaolinite*. Notons toutefois que ce pic à 3,56 Å pourrait être dû aussi à la *vermiculite*.

Figure 17 - Diffractogramme X de l'argile de l'étang de Bogue après traitement à la chaleur (500° C pendant 2 h).



Les pics à 10,0 Å et à 5,0 Å peuvent indiquer la présence *d'illite*.

La partie argileuse des trois étangs, serait donc constituée d'un mélange *vermiculite, illite, chlorite* avec, peut-être la présence d'argile type *kaolinite*, en faible proportion.

b) Argiles traitées.

- Saturation en magnésium.

Le spectre des argiles saturées en magnésium est en tout point identique à celui obtenu pour les argiles non traitées.

Le traitement au glycol là encore ne provoque aucun déplacement de pic, ce qui exclut toute possibilité de gonflement.

- Saturation en potassium.

Le diffractogramme est pratiquement identique à celui obtenu pour les argiles saturées en magnésium, si ce n'est l'apparition d'un pic diffus vers 12,2 Å . Ceci pourrait s'expliquer par la présence de *montmorillonite*, mais le traitement au glycol nous a donné un résultat négatif.

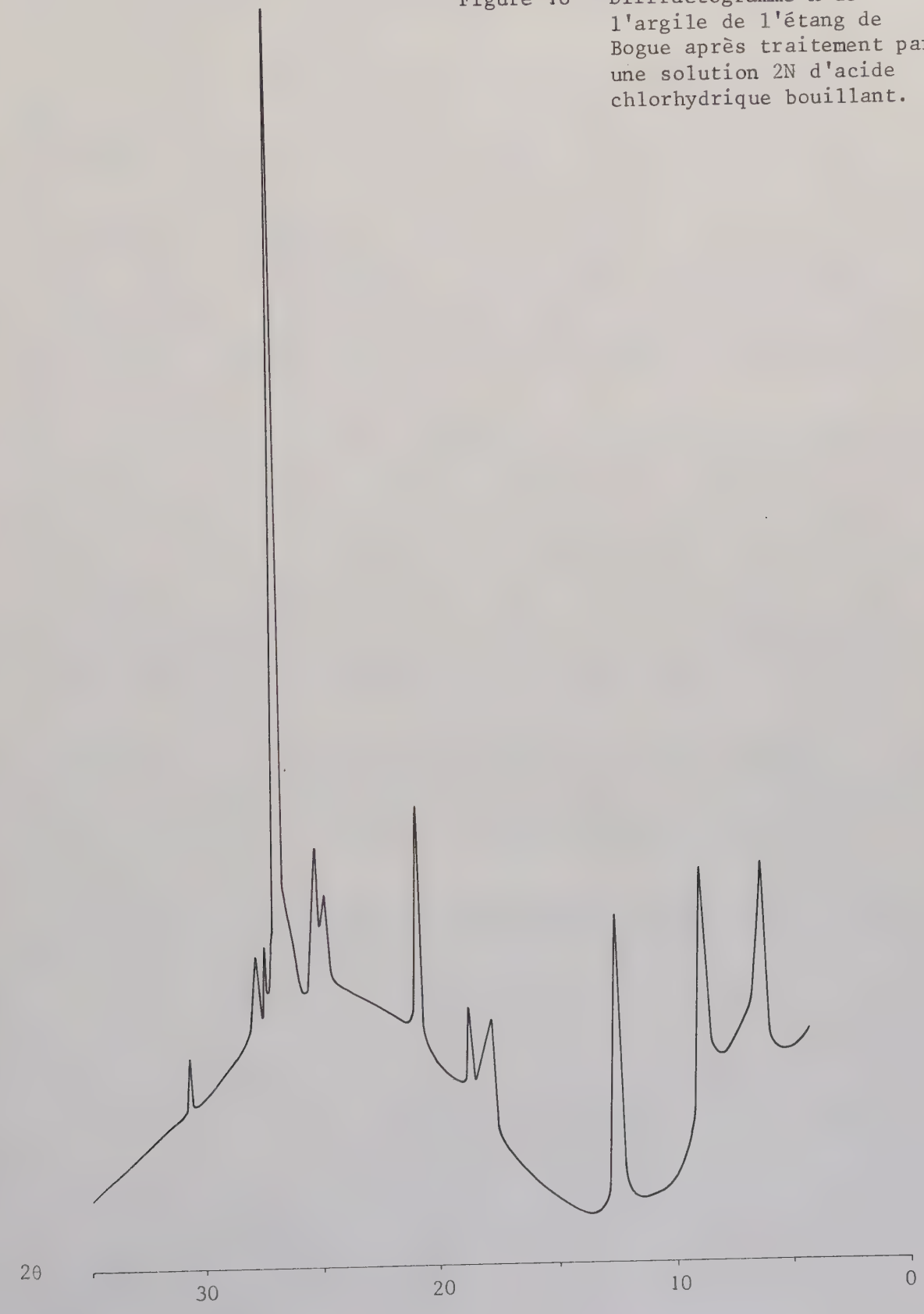
La *vermiculite*, dans ces conditions, devrait présenter un pic à 10 Å au lieu de 14,1 Å dans la forme saturée en magnésium. Or il n'en est rien : le pic à 10 Å dû à l'*illite* a la même intensité. Toutefois, divers auteurs (28, 29, 30) ont trouvé des types de *vermiculite* qui ne présentaient pas cette contraction, mais le chauffage à 500° C pendant deux heures la permettait. C'est bien ce que nous constatons ici : diminution du pic à 14,1 Å et augmentation de celui à 10,0 Å, mais aussi certains pics diffus et peu importants apparaissent entre ces deux équidistances.

D'autre part, un mélange *vermiculite-chlorite* présenterait un pic vers 12,4 Å, qu'il soit saturé en potassium ou en ammonium (31). L'existence du pic à 12,2 Å (bien que relativement éloigné de celui signalé ci-dessus) et de ceux mal définis, après traitement à la chaleur, entre 14 et 10 Å, pourraient donc s'expliquer par la présence d'un mélange *vermiculite-chlorite*.

Il reste toutefois un problème : la preuve de l'existence de *la chlorite* d'une part et le doute quant à la présence du type *kaolinite* d'autre part.

Dans une première série d'expériences, nous avons traité l'argile par une solution 2 N d'acide chlorhydrique bouillant. Dans de telles conditions, les pics principaux dûs à la *chlorite* (régions 14 et 7 Å) devraient disparaître (32). En fait, nous constatons une très nette diminution de l'intensité des deux pics (Fig. 18). Il est bien certain que le pic à 14,1 Å ne peut disparaître totalement puisque nous avons mis en évidence la *vermiculite*.Le pic à 7,1 Å ne devrait pas être modifié s'il n'y avait que de l'argile type *kaolinite*.

Figure 18 - Diffractogramme X de l'argile de l'étang de Bogue après traitement par une solution 2N d'acide chlorhydrique bouillant.



Ceci confirme donc la présence de *chlorite*, en précisant de plus que les pics très nets à 4,72 3,54 et 2,84 Å, correspondent bien aux ordres supérieurs de ce minéral.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons traité successivement l'argile par l'acétate de potassium cristallisé, puis par une solution 10 N de nitrate d'ammonium en utilisant la méthode décrite par ANDREW et Coll. (10). Après traitement à l'acétate de potassium solide, l'argile de type *kaolinite* serait expansée à 14 Å. Or, nous ne constatons aucune augmentation de l'intensité du pic à 14,1 Å, mais au contraire une diminution de celle-ci. Par contre, le pic à 12,2 Å, peu net dans le cas où l'argile avait été saturée en potassium à l'aide d'une solution de chlorure de potassium, est ici relativement important (Fig. 19). Le traitement ultérieur par la solution de nitrate d'ammonium ne modifie pratiquement pas la position de ce pic, alors qu'on devrait observer un pic à 11,6 Å si une argile du type *kaolinite* se trouvait dans le milieu étudié.

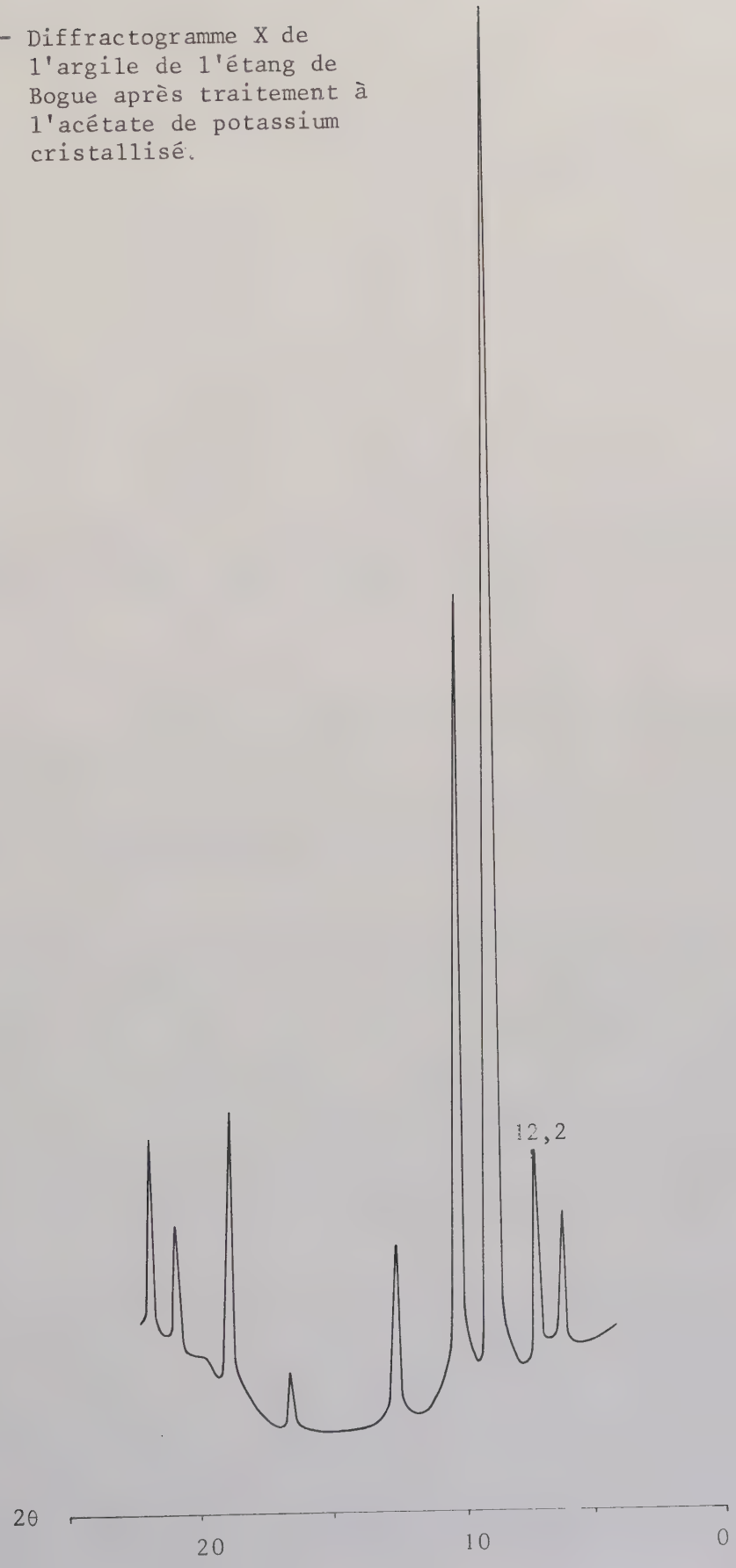
Nous avons réalisé une autre expérience en traitant l'argile directement par une solution 10 N de nitrate d'ammonium à l'ébullition. Là encore, nous constatons la présence du pic à 12,2 Å, mais moins nettement défini qu'avec l'acétate de potassium cristallisé. Nous rejoignons la constatation faite sur l'argile saturée en potassium, ce qui semblerait confirmer la présence d'un mélange *chlorite-vermiculite* (31). Par la méthode d'ANDREW, nous n'avons donc pas pu mettre en évidence une argile du type *kaolinite*; par contre, nous avons confirmé la présence d'un mélange *vermiculite-chlorite* . Toutefois, la diminution de l'intensité du pic à 7,1 Å sous l'effet de la chaleur et la présence d'un pic à 3,56 Å , laissent malgré tout planer un doute à ce sujet.

CONCLUSION. - Malgré la difficulté du problème, on peut conclure d'après toutes les expériences réalisées que la partie argileuse des sols des trois étangs considérés, est constituée d'un mélange *d'illite*, de *vermiculite* et *chlorite* et présence possible de *kaolinite*. Notons d'autre part, la présence de *quartz* α (4,24 et 3,33 Å) et de *feldspath* (3,19 Å).

Nous pouvons donc expliciter les équidistances, obtenues avec l'argile non traitée, de la façon suivante :

14,1 Å	Vermiculite Chlorite
10,0 Å	Illite
7,1 Å	Chlorite Kaolinite (possible)
5,0 Å	Illite
4,72 Å	Chlorite

Figure 19 - Diffractogramme X de 1'argile de 1'étang de Bogue après traitement à 1'acétate de potassium cristallisé.



4,24 Å	Quartz
3,56 Å	Vermiculite Kaolinite (possible)
3,54 Å	Chlorite
3,33 Å	Quartz Illite
3,25 Å	Inexpliqué
3,19 Å	Feldspath
2,84 Å	Chlorite

Précisons de plus, que nous n'avons pu mettre en évidence des équidistances supérieures à 15 Å, ce qui semble exclure une interstratification régulière des divers types d'argile présents.

- Argile du sol de Sainte-Anne.

Le diffractogramme obtenu avec les argiles non traitées du sol de l'étang de Sainte-Anne (échantillon 1) se différencie par la présence supplémentaire d'un pic à 8,02 Å (Fig. 20) ; ni la position, ni l'intensité des autres pics (14,1 7,1 etc...) ne sont changées. Notons que ce pic peut avoir une intensité plus ou moins importante selon les échantillons et même disparaître presque complètement sur certaines lames (échantillon 2).

Nous avons conduit diverses expériences pour tenter d'expliquer la présence de ce pic à 8,02 Å . Si l'on maintient une lame, séchée à l'air, en atmosphère humide pendant 48 heures (à l'intérieur d'un dessiccateur contenant une solution saturée de nitrate de magnésium), on constate la disparition pratiquement totale du pic à 8,02 Å et l'apparition d'un pic à 10,72 Å, se différenciant nettement du pic initial à 10,0 Å (Fig. 21). Le séchage à 105° C pendant une heure, entraîne la fusion des deux pics en un seul, large, avec maximum à 10,1 Å (Fig. 22). Dans une autre série d'expériences, on traite les lames séchées à l'air, par l'éthylène glycol. Nous observons alors l'apparition très nette d'un pic à 11,2 Å et la persistance du pic à 8,02 Å, avec toutefois une certaine diminution d'intensité (Fig. 23).

Sur d'autres lames, nous avions constaté la présence d'un pic extrêmement faible à 8,02 A et d'un pic relativement large à 7,1 Å (échantillon 2). Le maintien de telles lames en atmosphère humide pendant 24 heures, entraîne l'apparition d'un pic très important à 7,375 Å, tandis que l'intensité du pic à 7,1 Å devient plus faible (Fig. 24). De plus, on constate l'apparition d'un pic à 10,5 Å avec des pics diffus dans cette région. Nous séchons à l'étuve à 105°C pendant 15 heures : le pic à 10,1 Å croît en intensité tandis que se manifestent une disparition des pics diffus dans cette région, une disparition totale du pic à 7,375 Å et un retour à l'allure du pic initial à 7,1 Å (Fig. 25).

Figure 20 - Diffractogramme X de l'argile non traitée de l'étang de Sainte-Anne (échantillon 1)

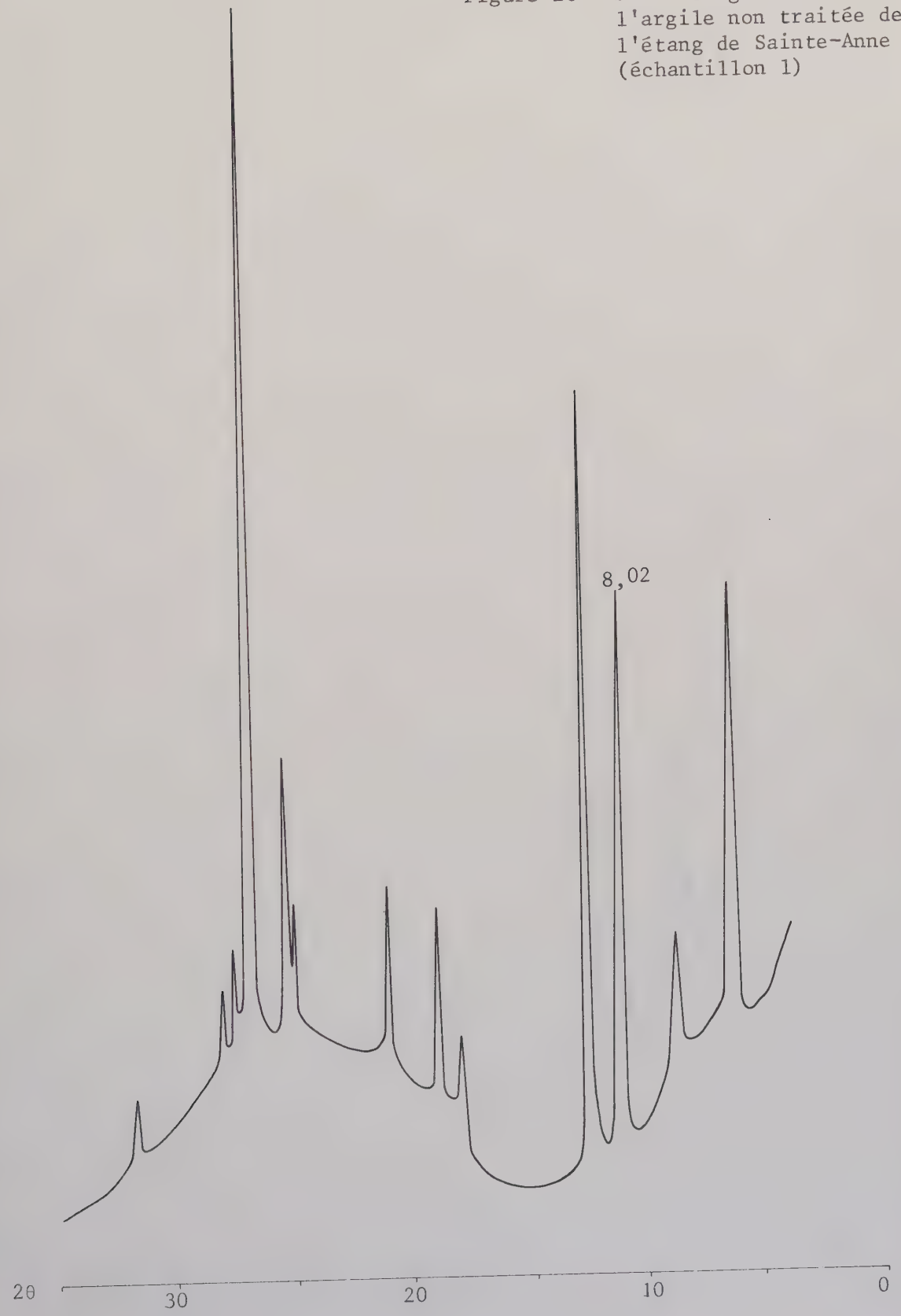


Figure 21 - Diffractogramme X de 1'argile non traitée de 1'étang de Sainte-Anne, après 48 h en atmosphère humide (échantillon 1)

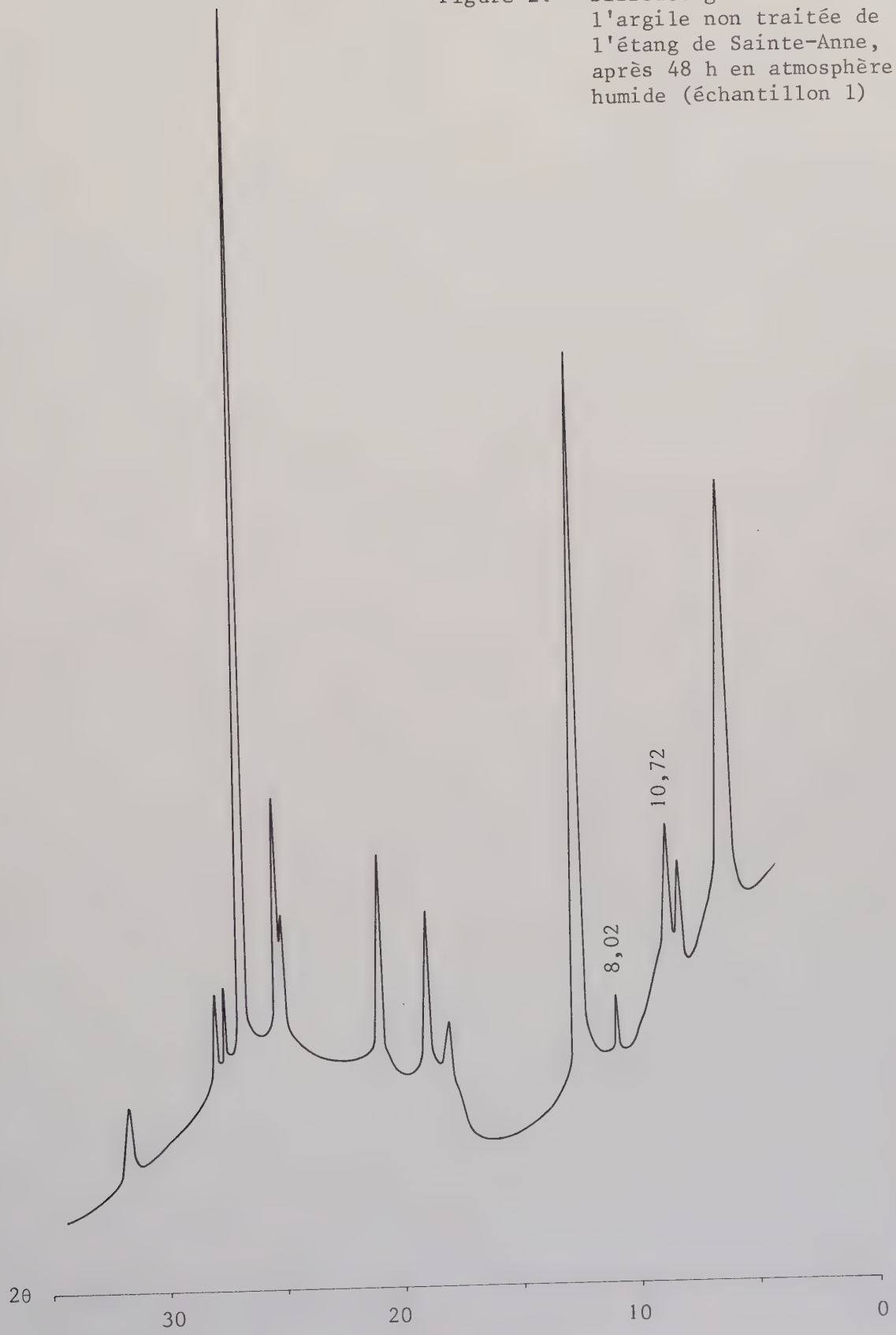


Figure 22 - Diffractogramme X de l'argile non traitéee de l'étang de Sainte-Anne après séchage à 105°C (échantillon 1)

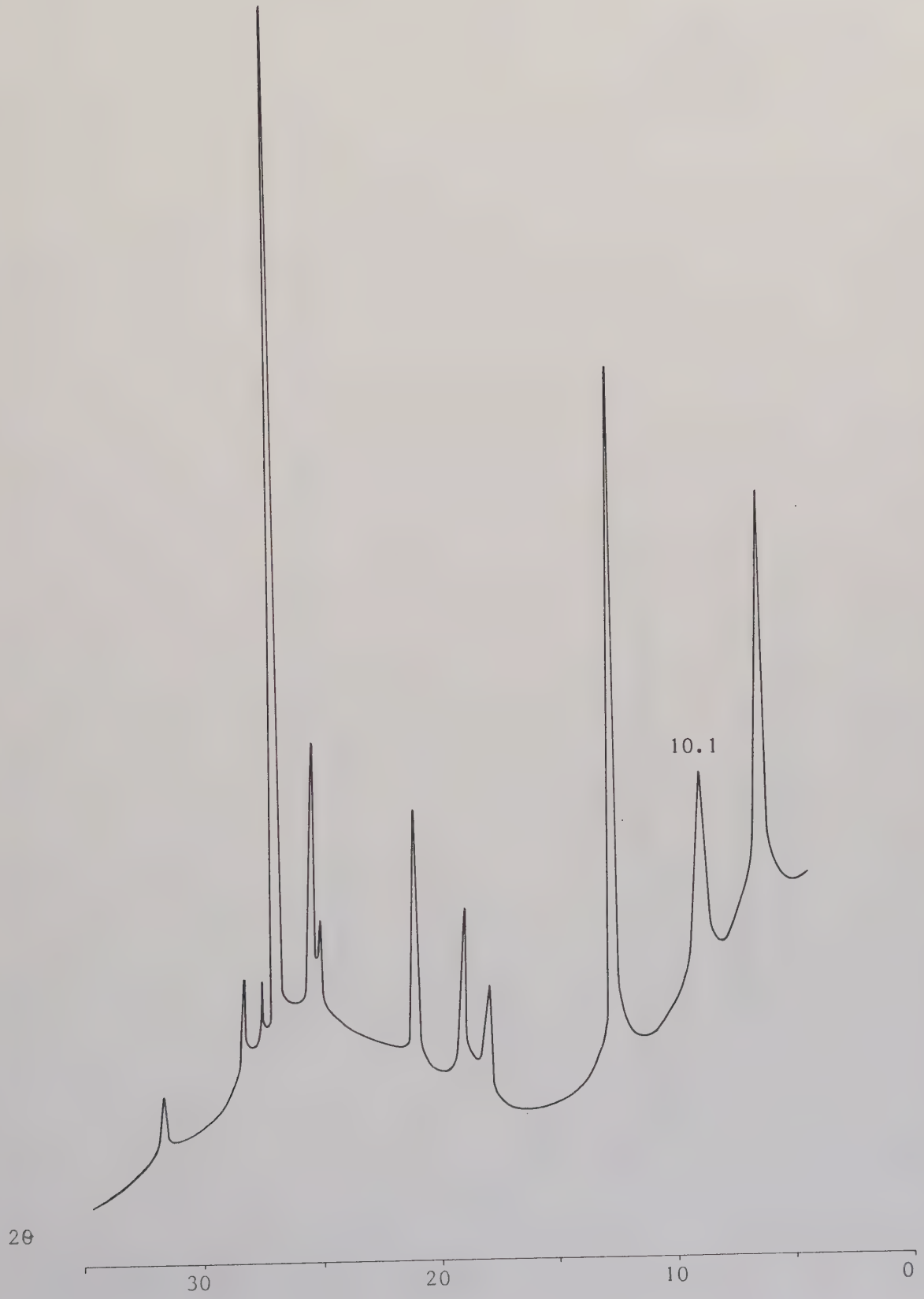


Figure 23 - Diffractogramme X de l'argile de l'étang de Sainte-Anne après traitement à l'éthylène glycol (échantillon 1)

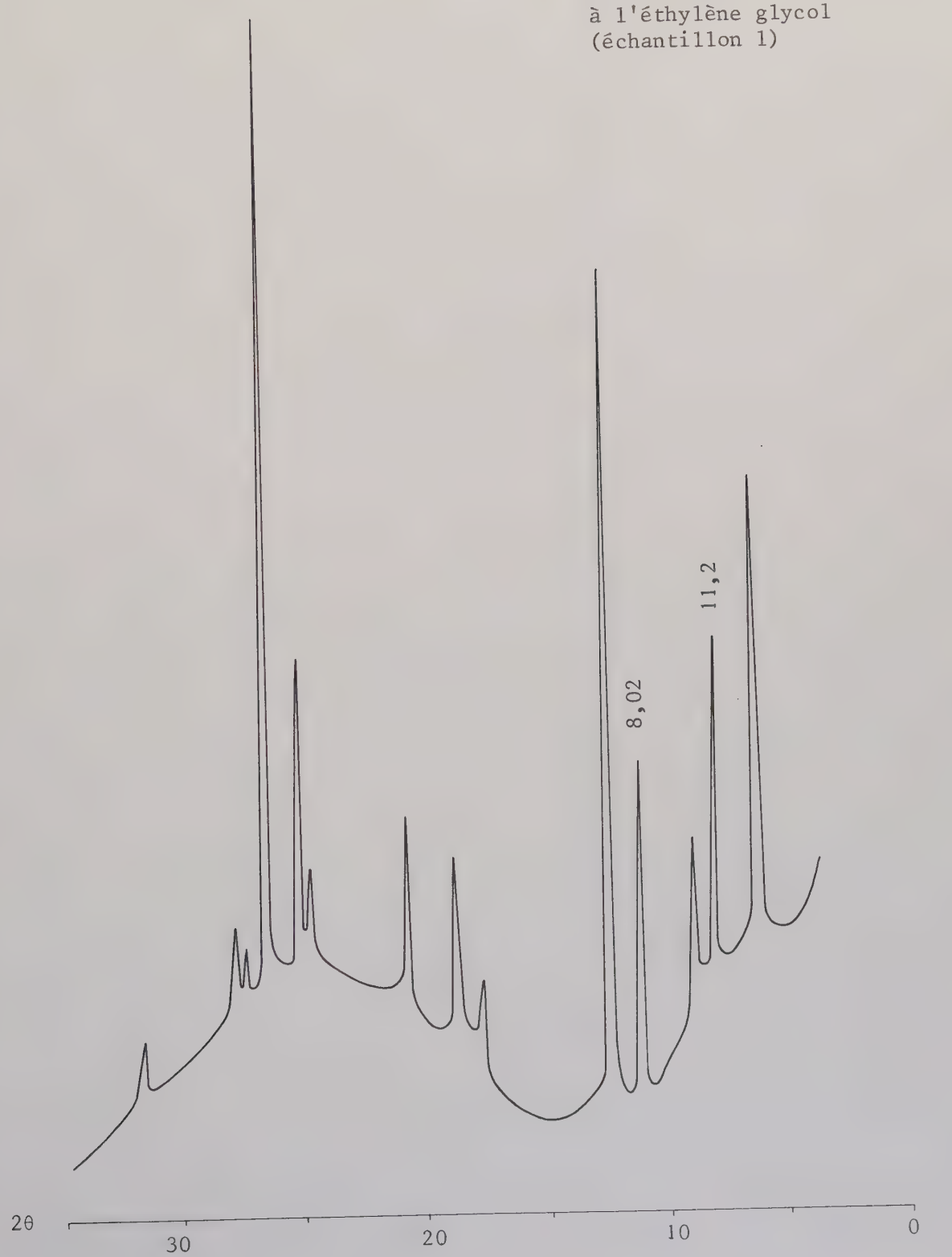
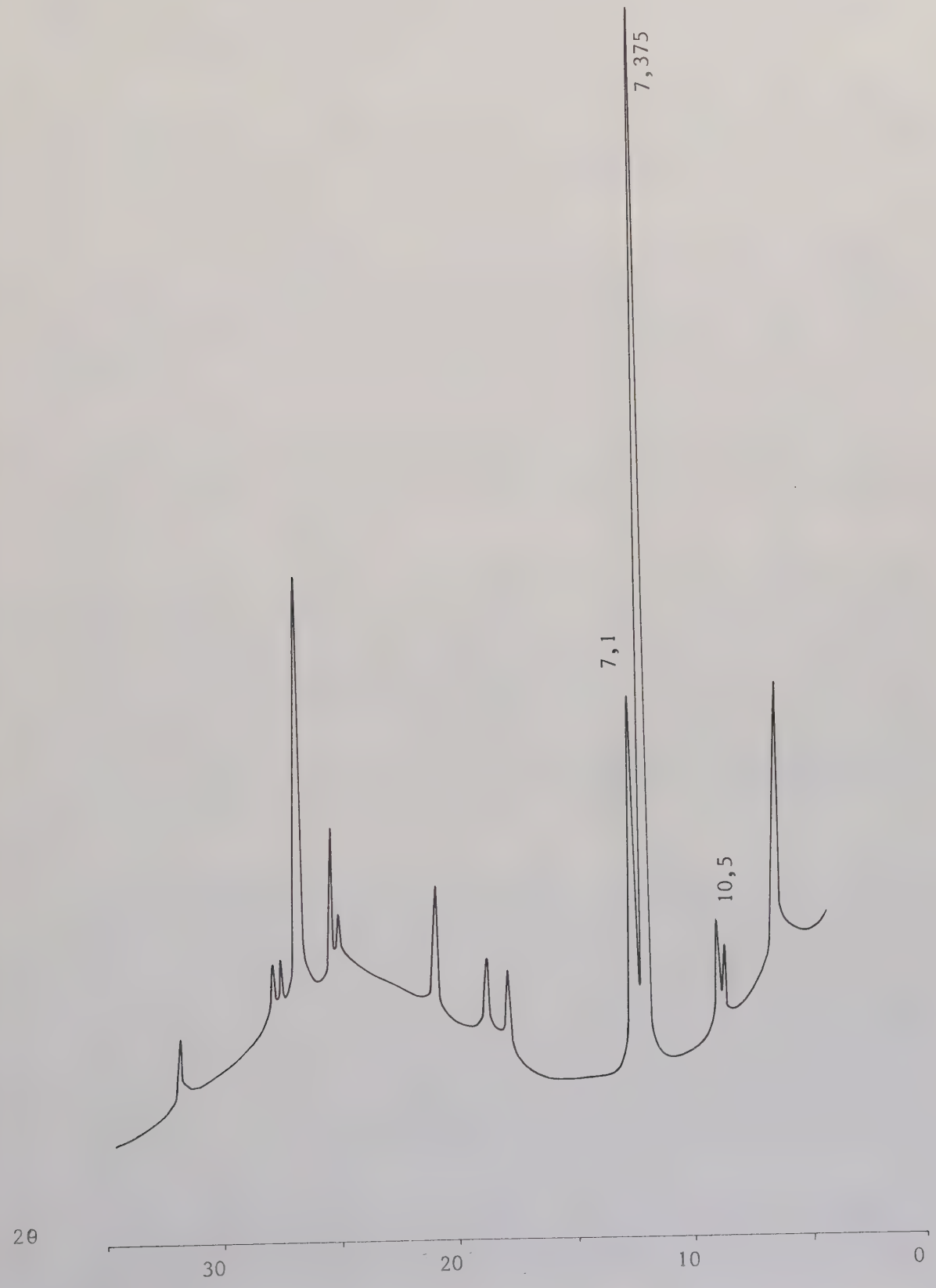


Figure 24 - Diffractogramme X de l'argile non traitéee de l'étang de Sainte-Anne après 24 h en atmosphère humide (échantillon 2)



Après cette opération, nous avons humidifié de nouveau, pendant 48 heures : le pic à 7,375 Å réapparaît (Fig. 26). Le traitement au glycol sur une telle lame ne provoque aucun changement du diffractogramme ; nous ne constatons aucune apparition de pic dans la région 11 Å.

Avec les argiles saturées en magnésium ou en potassium, nous ne pouvons plus mettre en évidence de pics à 8,02 ou à 7,375 Å. Par contre, avec les argiles saturées en magnésium et traitées à l'éthyléne-glycol, on constate l'apparition d'un pic très faible vers 11,2 Å et d'un pic à 10,72 Å peu différencié de celui à 10.

Le traitement à la chaleur (2 heures à 500°C) des argiles saturées en potassium provoque le même résultat qu'avec les argiles de Bogue : diminution des pics à 14,1 et 7,1 Å , augmentation du pic à 10 Å. Si une lame portant de l'argile non traitée et présentant, dans le diffractogramme, un pic à 8,02 Å, subit le même traitement, on obtient le même résultat, avec de plus la disparition totale de ce pic (Fig. 27).

Nous avons employé de nouveau la méthode d'ANDREW et constatons, après traitement par une solution 10 N de nitrate d'ammonium, l'apparition d'un pic à 11,7 Å . Cette valeur, proche de celle citée par ANDREW (11,6 Å), indiquerait la présence d'un minéral tel que *kaolinite* ou *dickite* ou *halloysite*.

CONCLUSION - De l'ensemble de ces expériences, on peut conclure que, dans le cas de l'argile de Sainte-Anne, il y a, s'ajoutant aux constituants trouvés pour les autres étangs, un constituant minéral supplémentaire. Le pic à 8,02 Å, de même que celui situé vers 7,4 Å, pourraient indiquer la présence de *métahalloysite* ou plus exactement, d'*halloysite déshydratée* (33). Le gonflement au glycol, qui se traduit par l'apparition d'un pic vers 11 Å dans le cas des argiles non traitées ou d'un pic vers 10,7 Å, dans le cas des argiles saturées en magnésium, ne peut s'expliquer que par la présence de ce type de minéral (31). Le résultat positif obtenu par la méthode d'ANDREW semble aussi le confirmer.

BRINDLEY et GOODYEAR (33) ont montré que le séchage à 100°C se traduit, pour la *métahalloysite*, par un passage de 7,4 à 7,3 Å. Par contre, un chauffage à 400°C est nécessaire pour réduire l'équidistance à 7,2 Å (34). Pour nos échantillons, un séchage à 105°C est suffisant pour arriver à un tel résultat et de plus, nous pouvons réobtenir un pic vers 7,4 Å après un tel traitement ; la réhydratation est donc possible, ce qui n'est pas signalé dans la littérature. En fait, nous pensons que nous sommes en présence d'*halloysite* plus ou moins déshydratée. Nous avons essayé de répéter les opérations d'hydratation sur les argiles des autres étangs. Nous n'avons jamais constaté de tels phénomènes, ce qui écarte l'objection que l'on pourrait faire en se référant à l'état d'hydratation différent des particules argileuses.

La partie argileuse du sol d'étang de Sainte-Anne serait donc constituée des trois types d'argile déjà trouvés pour les autres étangs, avec présence supplémentaire d'une forme *d'halloysite* plus ou moins déshydratée.

Figure 25 - Diffractogramme X de l'argile de l'étang de Sainte-Anne après séchage à 105° C (échantillon 2)

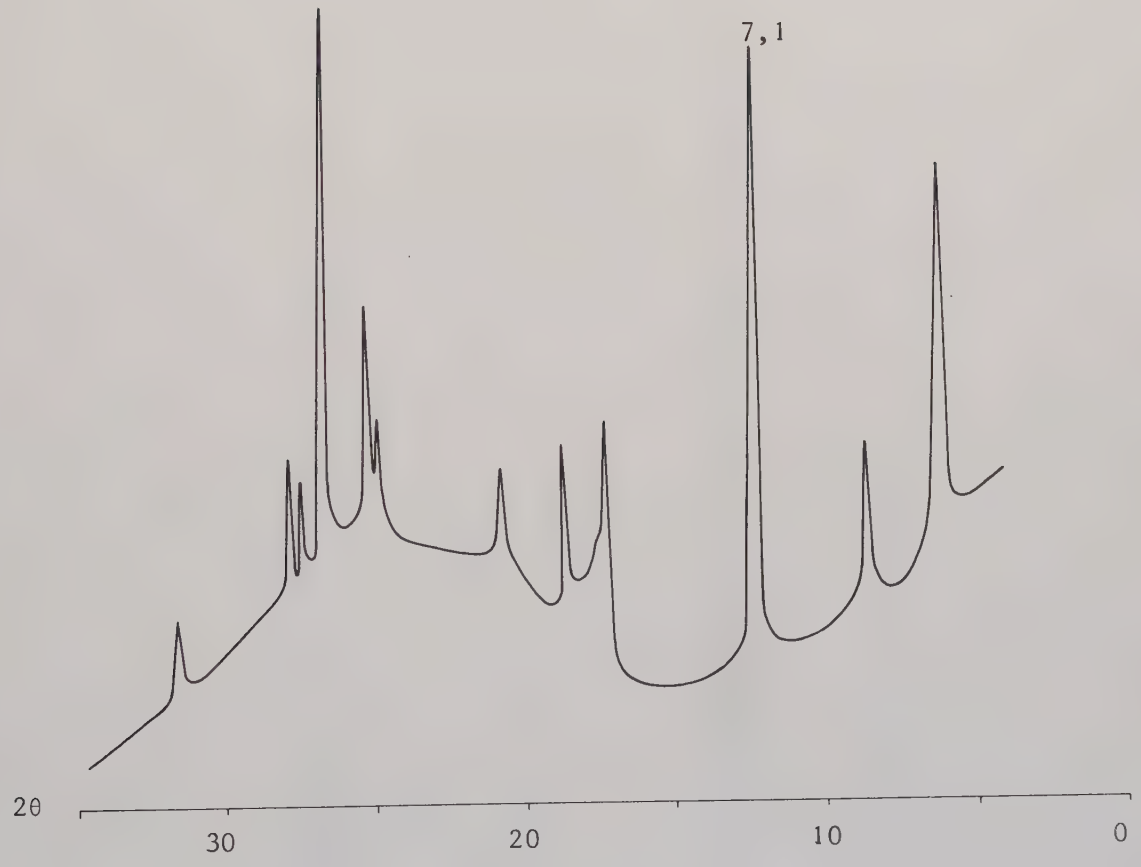


Figure 26 - Diffractogramme X de l'argile de l'étang de Sainte-Anne, réhumidifiée pendant 48 h après le séchage à 105° C (échantillon 2)

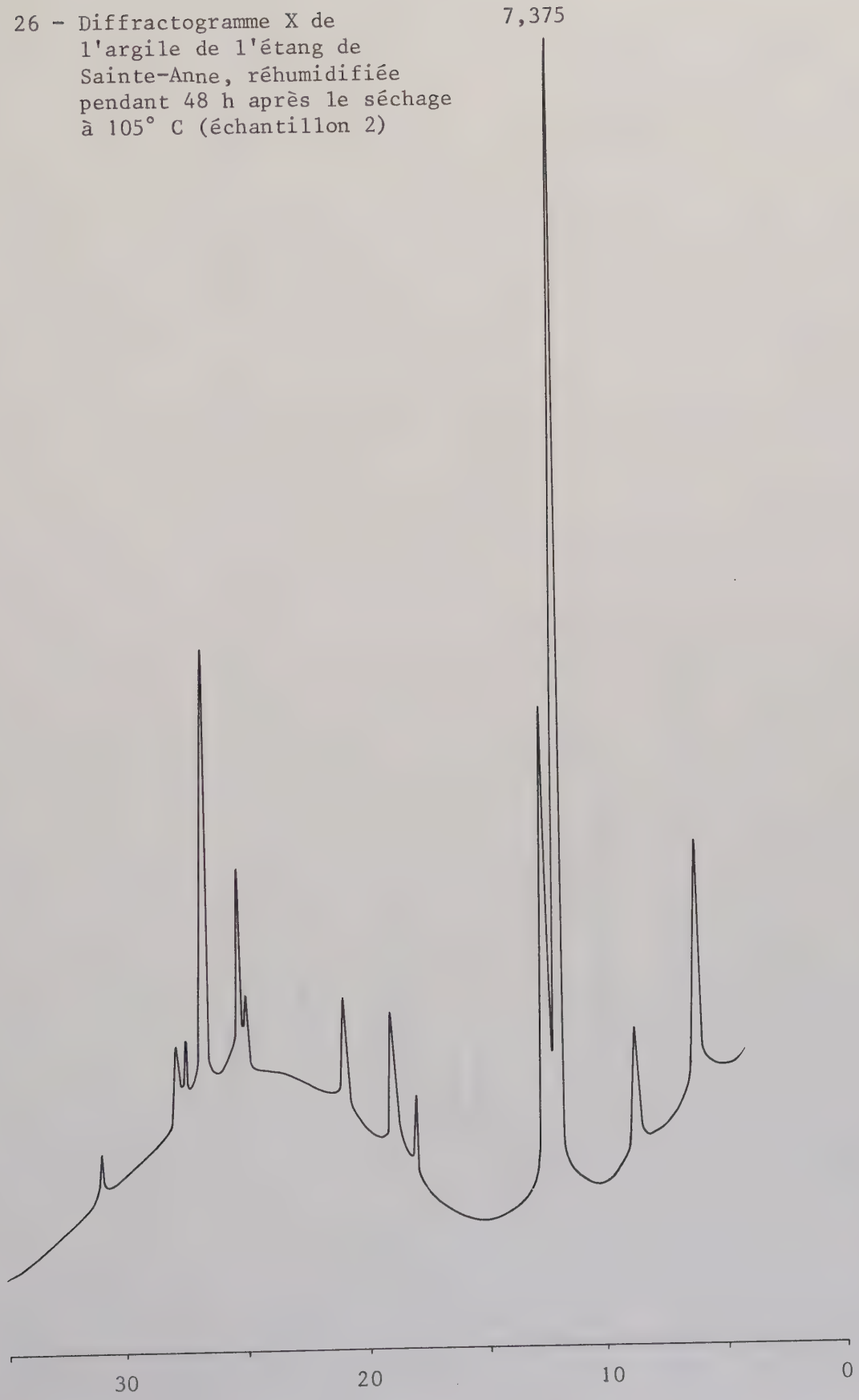
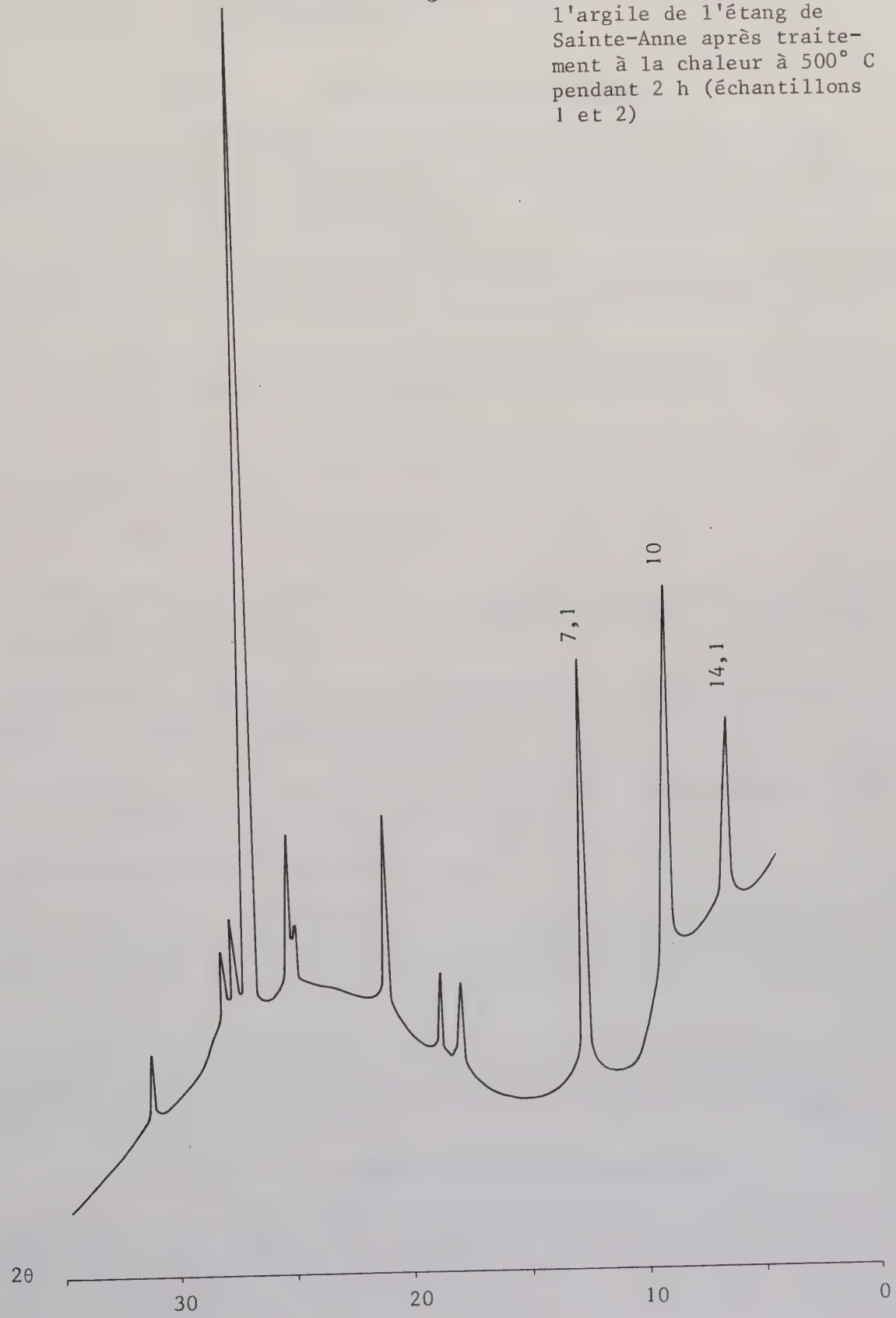


Figure 27 - Diffractogramme X de 1'argile de 1'étang de Sainte-Anne après traitement à la chaleur à 500° C pendant 2 h (échantillons 1 et 2)



Nous allons voir maintenant s'il y a concordance entre ces résultats et ceux donnés par d'autres méthodes.

III B.2.2 - Spectrométrie infra-rouge

Les spectres infrarouges des argiles isolées des divers étangs sont identiques, avec toutefois, une bande supplémentaire pour l'étang de Sainte-Anne. Nous reproduisons ici le spectre obtenu avec les argiles de l'étang de Bogue (Fig. 28).

La bande à 3620 cm^{-1} est due à la vibration du proton vis-à-vis de l'oxygène dans les groupes libres O-H de la couche octaédrique des argiles (27).

La bande à 3450 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence dans les groupes O-H liés et peut être associée à la présence d'eau à la surface des argiles (27).

La bande à 1640 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation angulaire de la molécule d'eau (35).

La bande à 1390 cm^{-1} reste inexpliquée.

Une bande large entre 1100 et 1000 cm^{-1}, avec trois maximums peu accusés à 1090, 1040 et 1010 cm^{-1} est due aux vibrations Si-O des silicates (36) ; un épaulement vers 1170 cm^{-1} reste inexpliqué.

La bande faible à 920 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations de déformation M^{VI} - OH (35). Toutefois, elle pourrait être due aussi à la présence de *kaolinite* (27).

Les deux bandes très nettes à 800 et 780 cm^{-1} sont caractéristiques du *quartz* pour des fractions inférieures à 2µ (37).

La bande vers 700 cm^{-1} est due à la vibration Si-O (36).

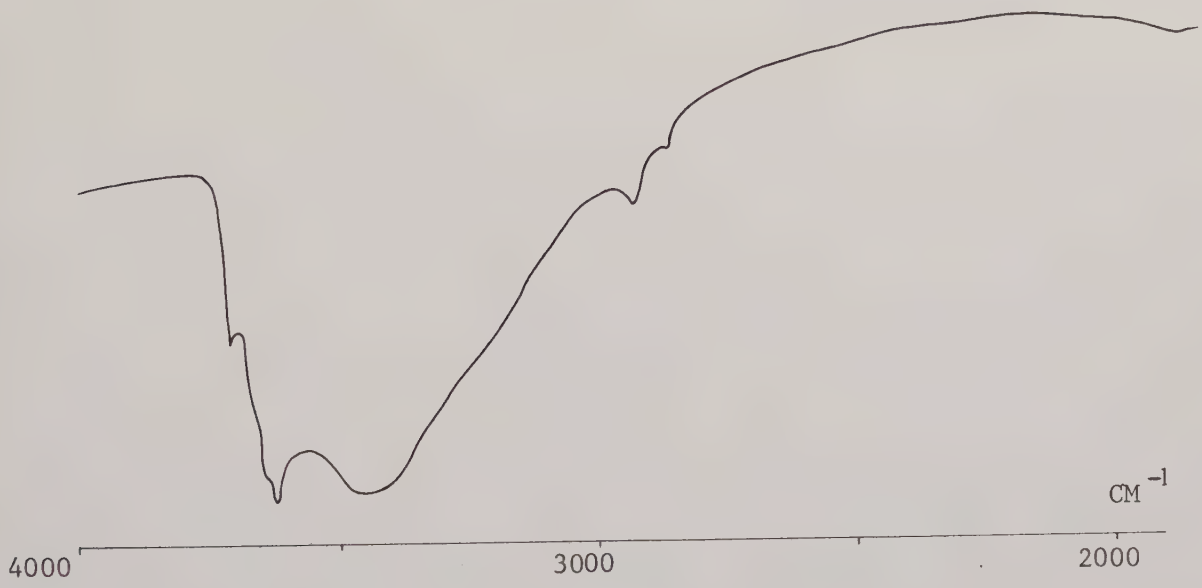
Notons la présence supplémentaire d'une bande dans le cas de l'argile de Sainte-Anne, dans la région 780-750 cm^{-1}. Nous n'avons pu établir de corrélation entre la présence de cette dernière et celle d'*halloysite* dans ces argiles particulières.

Les bandes caractéristiques des divers types d'argile étant toutes dans la même région (1100-1000 cm^{-1}), il est très difficile d'analyser un mélange d'argiles. L'étude des spectres infrarouges ne nous a donc pas permis de confirmer la présence de tel ou tel type de ces minéraux.

III B.2.3 - Analyse thermique différentielle

La courbe, obtenue à partir d'une argile non traitée, présente quatre pics : deux pics endothermiques et deux pics exothermiques (Fig. 29).

Figure 28 - Spectre I.R. de l'argile de l'étang de Bogue.



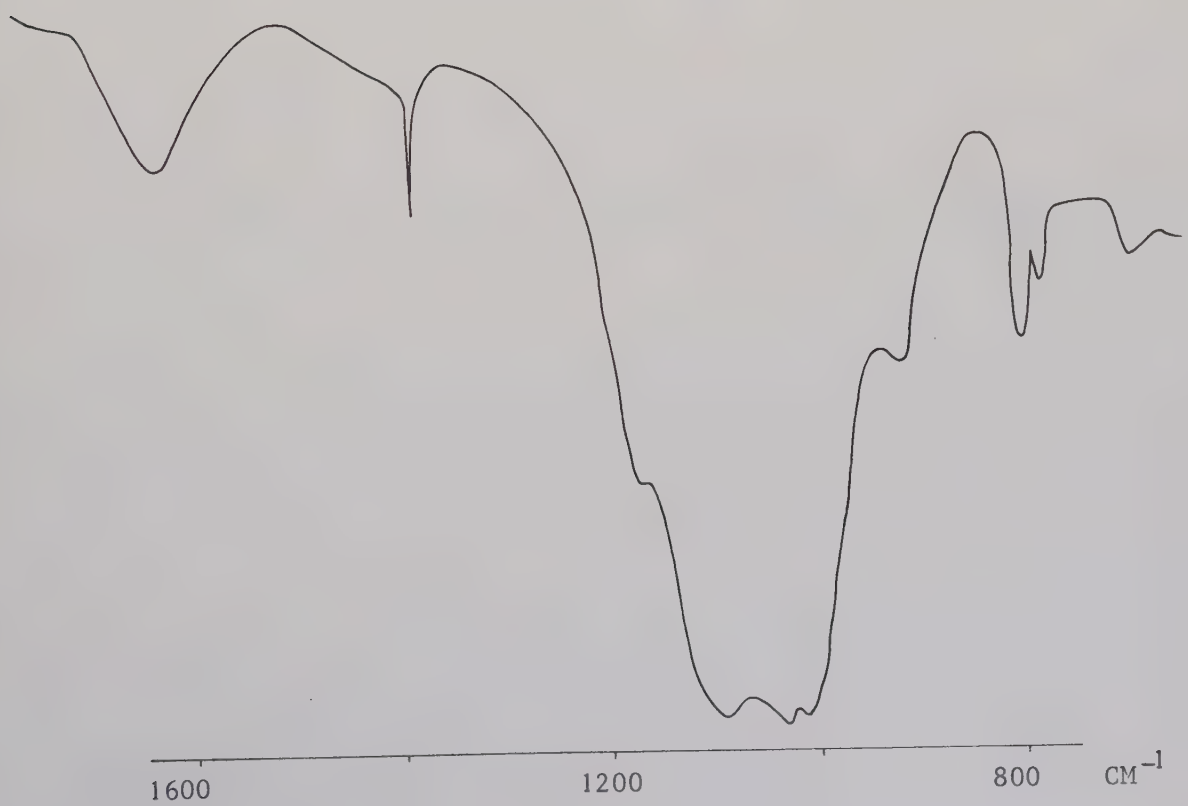
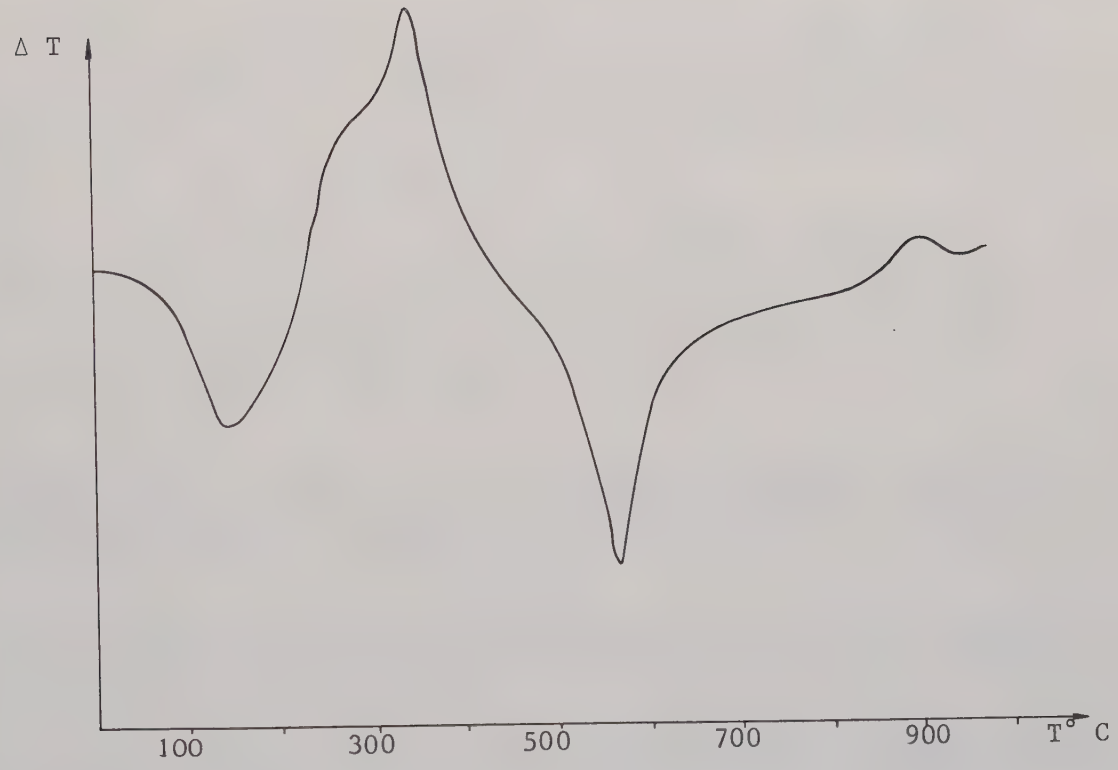


Figure 29 - Courbe d'analyse thermique différentielle de l'argile de l'étang de Bogue.



Le premier, endothermique, vers 140°C, est dû au départ de l'eau fixée en surface par les divers types d'argile, en particulier, par la *vermiculite*.

Le deuxième pic, exothermique, vers 350°C est lié à la destruction de la partie organique.

Le troisième pic, endothermique, vers 570°C, très important, est dû au départ des groupes hydroxydes de l'*illite* (38), mais aussi à celui de la couche brucitique de la *chlorite*, peut-être à la *kaolinite*.

Le quatrième pic, exothermique, faible, vers 880°C, correspondrait à la recristallisation de la *chlorite* (39). Le pic endothermique, vers 850°C, qui précède le pic exothermique dans la courbe d'analyse thermique différentielle des *chlorites* (39), n'est pas visible ici. Précisons toutefois que ce pic exothermique, vers 880°C, s'obtient quelquefois dans le cas des *vermiculites*.

L'étude des diffractogrammes X nous avait laissé un doute sur la présence de *kaolinite*. Par analyse thermique différentielle, nous n'avons pu mettre en évidence le pic exothermique, vers 950°C, caractéristique de ce type de minéral. Cependant, si la *kaolinite* était en faible proportion, ce pic serait peu important et, à la limite, pourrait bien passer inaperçu (27).

La courbe d'analyse thermique différentielle, obtenue avec la phase argileuse du sol de Sainte-Anne, est absolument identique. Là encore, nous ne pouvons mettre en évidence un pic exothermique vers 950°C, qui pourrait caractériser l'*halloysite*.

Nous avons essayé d'opérer sur des argiles saturées par divers cations (calcium, magnésium, potassium), car la forme du pic à basse température devrait se voir modifier (27).

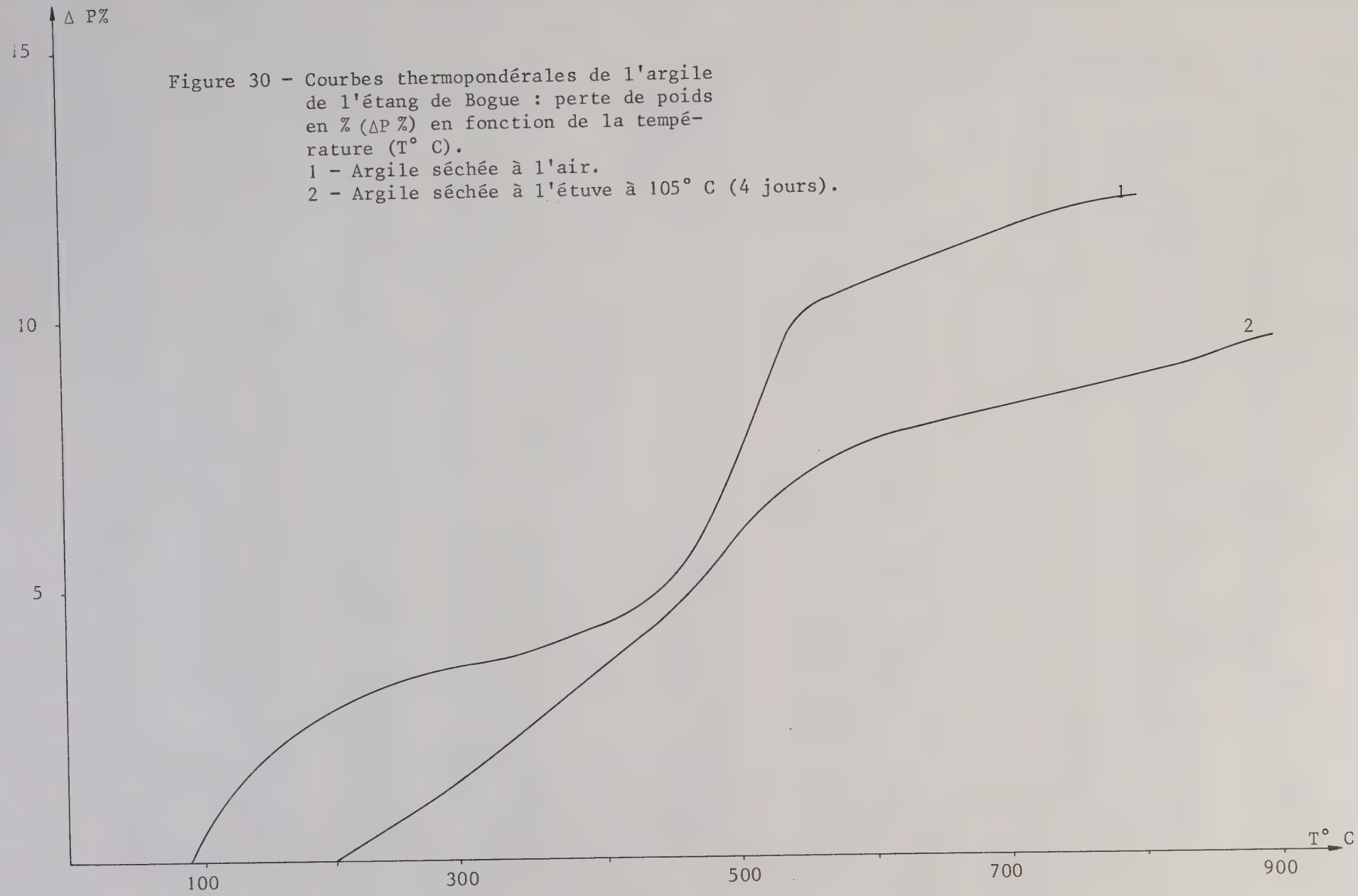
En fait, les résultats obtenus ne sont guère probants, car nous avons affaire à un mélange de divers types d'argile, et non à une espèce minéralogique pure.

Au cours de cette étude par analyse thermique différentielle, nous avons donc confirmé la présence de *vermiculite, chlorite et illite*, mais nous n'avons pu confirmer qu'un minéral de type *kaolinite ou halloysite* soit effectivement présent dans les échantillons étudiés.

III B.2.4 - Analyse thermogravimétrique

Nous avons opéré, dans un premier temps, sur l'argile séchée à l'air, en équilibre avec l'atmosphère ambiante. Nous constatons, sur la courbe thermopondérale obtenue en portant en ordonnée la perte de poids (en pourcentage) et en abcisse la température (Fig. 30), la présence de deux inflexions très nettes. La perte de poids débute vers 90°C pour se terminer vers 230°C ; puis il y a perte lente et progressive et, vers 450°C, une nouvelle accélération de la perte de poids, qui se termine vers 550-600°C ; on note ensuite une perte de poids, de nouveau lente et progressive, jusqu'à 900°C.

Figure 30 - Courbes thermopondérales de l'argile de l'étang de Bogue : perte de poids en % (ΔP %) en fonction de la température (T° C).
1 - Argile séchée à l'air.
2 - Argile séchée à l'étuve à 105° C (4 jours).



La première inflexion correspond au premier pic endothermique obtenu par A.T.D., c'est-à-dire au départ de l'eau retenue par les différents types d'argiles ; cette perte est de l'ordre de 3,5 %.

La deuxième inflexion correspond au deuxième pic endothermique constaté par A.T.D., c'est-à-dire au départ des groupes hydroxyles de *l'illite* et de la *chlorite*, ce départ se poursuivant ensuite régulièrement jusque vers 900°C.

Entre ces deux parties, les effets de la destruction de la matière organique peuvent s'expliquer la pente de la courbe thermopondérale entre 230 et 450°C.

Notons que la perte de poids totale, entre 20 et 800°C, est de l'ordre de 12 %.

Une deuxième expérience, réalisée sur de l'argile séchée à l'étuve à 105°C pendant quatre jours, nous permet de constater que l'eau, retenue en surface des argiles, est faiblement liée. En effet, la perte de poids ne débute alors que vers 200°C et se fait progressivement jusqu'à une température de 550-600°C. La perte de poids, constatée à l'étuve, est de l'ordre de 2,8 % ; celle, enregistrée par la thermobalance, est de l'ordre de 9,5 % entre 20 et 900°C.

Il y a donc parfaite concordance entre les courbes d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermogravimétrique. Le pic exothermique, constaté en A.T.D. vers 880°C, correspondant à une recristallisation, on ne peut donc s'attendre à sa mise en évidence sur les courbes thermopondérales.

III B.3 - Conclusion-discussion

A l'aide de la diffractométrie aux rayons X, nous avons pu mettre en évidence les divers minéraux constituant la partie argileuse des sols d'étangs de la Réserve de la Dombes. Nous avons tenté de confirmer ces résultats par d'autres techniques et nous avons mis l'accent sur les difficultés rencontrées dans l'interprétation des résultats concernant un mélange de diverses argiles.

Dans le cas des trois sols d'étangs de Bogue, Grand-Turlet et Petit-Turlet, nous avons identifié trois types d'argile : *la chlorite, la vermiculite et l'illite*, accompagnées peut-être de traces de *kaolinite* (40).

Dans le cas du sol d'étang de Sainte-Anne, il semble qu'un autre constituant, que nous avons cru pouvoir caractériser comme une forme plus ou moins déshydratée d'*halloysite*, vienne s'ajouter aux précédentes. Ce fait est assez surprenant puisque l'étang de Sainte-Anne jouxte les étangs de Bogue et de Petit-Turlet.

Si nous analysons les résultats obtenus pour les trois premiers étangs, la présence d'*illite, chlorite et vermiculite* semble caractéristique des dépôts d'origine glaciaire (41). La *vermiculite* serait en fait,

le produit d'altérations ménagées des deux autres minéraux, telles qu'on les rencontre en climat humide (41).

III C - CONCLUSION GENERALE

Les sols d'étangs de la Dombes sont donc caractérisés par une acidité marquée, par la finesse de leurs éléments et par une forte teneur en silice.

La phase argileuse, constituée d'*illite, de chlorite et de vermiculite,* contribue à donner à ce type de sol une microporosité importante. Ce nombre élevé de micropores permet au milieu de garder un caractère nettement réducteur, ce qui explique une teneur relativement importante en fer ferreux.

De plus les pH mesurés des sols, étant toujours de l'ordre de 5, nous pourrons appliquer les résultats obtenus dans l'étude de la réduction des nitrites par les ions ferreux dans le Chapitre II. Cette valeur de pH nous permet d'écarter un phénomène de décomposition spontanée des nitrites qui a lieu essentiellement à des pH plus bas (de l'ordre de 4 et surtout à pH 3). Ceci sera repris avec plus de précision dans le Chapitre IV.

- ETUDE DE LA REDUCTION DES NITRITES DANS UN SOL D'ETANG -

- CHAPITRE IV -

- ETUDE DE LA REDUCTION DES NITRITES PAR LE FER FERREUX DANS UN SOL D'ETANG

INTRODUCTION

Un problème se pose dans les sols, au niveau des nitrites. En effet, dans le cycle de l'azote, l'ammonium est transformé en nitrite sous l'action de bactéries du genre *Nitrosomonas*. Les nitrites sont ensuite oxydés en nitratespar les bactéries du genre *Nitrobacter*. D'autre part, d'autres bactéries peuvent réduire les nitrates en nitrites, constituant une partie du phénomène de dénitrification. A côté de ces phénomènes biologiques, une dénitrification d'ordre chimique, en particulier par des cations métalliques, peut être envisagée. Elle pourrait se produire en fait, au niveau des nitrites produits, soit par oxydation, soit par réduction microbienne décrite auparavant. Toutefois, les conditions de milieu doivent être aérobies pour que l'oxydation biologique de l'ammonium en nitrite puisse se réaliser. Dans ce cas, la présence de cations métalliques en quantité suffisante sous forme faiblement oxydée (ferreux, stanneux par exemple) est peu probable, ces cations ayant fortement tendance à se transformer en la forme oxydée au maximum. Par contre, dans les conditions anaérobies, en particulier, dans les sols inondés, là où la réduction biologique des nitrates est favorisée, la présence de fer ferreux en quantité relativement importante, constatée par NHUNG et PONNAMPERUMA (42), pourrait expliquer la dénitrification chimique.

Dans ce travail, il nous est apparu intéressant de prouver que cette dénitrification, sous l'action des ions ferreux, était possible dans le cas des sols d'étangs de la Dombes, étudiés précédemment. De plus, la nature et la proportion des gaz éventuellement dégagés seront déterminées, l'étude théorique de la réduction, en solution, de l'acide nitreux par les ions ferreux, sous atmosphère inerte (14), nous guidant dans cette voie. Dans un premier stade, pour nous ramener dans les conditions expérimentales les plus voisines de celles dans lesquelles nous avons étudié précédemment la réduction de l'acide nitreux, il fallait obtenir une solution contenant les ions ferreux extraits du sol. Nous allons présenter les diverses méthodes qui peuvent être employées ainsi que les résultats obtenus avec les sols d'étangs considérés.

IV A - EXTRACTION DU FER FERREUX

L'analyse granulométrique et l'étude de la porosité nous ont montré que les sols d'étangs de la Dombes présentaient des conditions favorables à la présence de fer à l'état ferreux. L'extraction de ces ions, pour une étude en solution, pose certains problèmes : hétérogénéité des échantillons de sol, risques d'oxydation, extraction très incomplète. Nous allons étudier ces conditions d'extraction, les résultats expérimentaux étant ensuite exprimés.

IV A.1 - Conditions d'extraction

Les sols étudiés risquent d'être hétérogènes quant à leur teneur en fer ferreux. Deux solutions s'offraient à nous : ou bien étudier un horizon de sol bien déterminé et la prise d'échantillon devait être faible, de l'ordre du gramme (43), ce qui sous-entendait un manque de représentativité de l'échantillon ; ou bien, étudier le phénomène global pour une couche de sol plus importante, ce qui réduit considérablement le problème de l'échantillonnage, le prélèvement étant de l'ordre de 15 à 20 grammes. Nous avons choisi la deuxième solution, notre but étant de tenter d'expliquer le phénomène en général et non d'effectuer une étude comparée pour divers horizons du sol. Les prélèvements que nous utiliserons lors des réactions, seront toutefois effectués à une profondeur supérieure à 5 cm et non en surface.

La deuxième condition à remplir est d'éviter l'oxydation très rapide du fer ferreux au contact de l'air. Il est donc exclu d'effectuer des prélèvements sur le terrain et d'extraire ultérieurement les ions ferreux. Le réactif d'extraction doit être mis au contact immédiatement avec le sol prélevé, afin de réduire le plus possible ces risques d'oxydation. Aussi l'extraction sera commencée sur le terrain : les échantillons de sol sont placés dans un erlenmeyer à bouchon rodé, 50 ml de réactif étant immédiatement ajoutés.

Un troisième paramètre, très important, restait à choisir : la nature du réactif pour l'extraction du fer ferreux. Les réactifs déjà utilisés sont très nombreux, nous n'en citerons que certains : acide chlorhydrique dilué (44), acétate de sodium à pH 2,8 (45), sulfate d'aluminium en solution décimolaire (46), chlorure d'aluminium à 3 % (47). En fait, tous ces réactifs acides provoquent la réduction du fer en présence de matière organique (44), sauf si le temps d'extraction est suffisamment court, auquel cas on n'est pas certain d'extraire la totalité du fer ferreux. Le chlorure d'aluminium à 0,5 %, solution ayant un pH de 3,6, est utilisé par VIZIER (43), qui fait une étude complète de cette extraction. Les résultats semblent satisfaisants et nous utiliserons ce réactif afin de pouvoir doser avec une précision satisfaisante les ions ferreux présents. Le temps d'extraction est de 24 heures à l'abri de la lumière. Toutefois, l'emploi de ce réactif pour étudier ensuite une réaction entre les ions ferreux extraits et l'acide nitreux, nous paraît à écarter. Tout d'abord, le pH fortement acide (3,6), nous éloignait des conditions naturelles existant dans le sol (pH voisin de 5 pour tous les sols d'étangs).

De plus, nous avons vu que l'acide nitreux se décompose spontanément de façon importante dès pH 4. Ce réactif ne pouvait donc convenir.

Nous nous sommes alors adressé au même réactif que nous utilisons pour l'étude de la réaction, c'est-à-dire le mélange acétate de sodium-acide acétique à pH 5., qui a d'ailleurs été employé par PEECH et ENGLISH (48). L'inconvénient est que le temps d'extraction doit être réduit sinon l'oxydation du fer ferreux se fait très rapidement. Le temps d'extraction est fixé à deux heures, mais la réaction est loin d'être complète : les quantités de fer ferreux obtenues par cette méthode sont toujours inférieures à celles observées en utilisant le chlorure d'aluminium.

IV A.2 - Résultats expérimentaux

Nous avons utilisé les deux réactifs d'extraction : chlorure d'aluminium et milieu tampon. De plus, nous avons dosé les ions ferreux dans des prélèvements effectués à une profondeur inférieure et supérieure à 5 cm. Les résultats sont exprimés en milligrammes de fer par gramme de sol sec (Tableau 13), les dosages s'effectuant par la méthode à l'o-phénanthroline (11).

TABLEAU 13

Profondeur de prélèvement	Réactifs d'extraction	
	$AlCl_3$ 0,5 %	Tampon pH 5
< 5 cm	0,57 - 0,65 mg	0,33 - 0,36 mg
> 5 cm	1,4 - 1,55 mg	0,45 - 0,55 mg

La quantité de fer ferreux présente est donc loin d'être négligeable, d'autant plus que des conditions particulières ont fait que les sols d'étangs étaient, à l'époque des prélèvements, recouverts par une faible couche d'eau.

IV B - ACTION DES IONS FERREUX EXTRAITS DU SOL SUR L'ACIDE NITREUX

IV B.1 - Conditions expérimentales

Plusieurs expériences ont été conduites à partir des extraits obtenus à l'aide du milieu tampon à pH 5. Le volume de liquide d'extraction est de 50 ml et après centrifugation et filtration, l'extrait est dégazé sous vide. La solution de nitrite (1,04 mg N par ml), est placée dans la cellule réactionnelle que nous avons décrite au Chapitre II (Fig. 8). Après dégazage sous vide et introduction de l'hélium, 10 ml d'extrait sont alors rajoutés à l'aide de

la seringue graduée et l'on provoque l'agitation. Le volume d'extrait introduit ne peut être supérieur à 10 ml, la pression initiale dans la cellule serait trop importante pour une valeur supérieure.

Les quantités de fer ferreux extraites sont variables selon la masse de l'échantillon de sol. Toutefois, nous n'avons jamais pu obtenir plus de 7,5 mg de Fe^{++} dans 50 ml d'extrait. Au maximum, le fer ferreux présent dans les 10 ml d'extrait introduit dans la cellule est de l'ordre de 1,5 mg.

IV B.2 - Résultats expérimentaux

La quantité de fer ferreux introduite est très faible. Toutefois, au bout de 24 heures de réaction, on constate la disparition de 10 % environ de nitrite : l'action du fer ferreux est loin d'être négligeable dans de telles conditions. Malheureusement, les dosages des gaz dégagés ne sont guère reproductibles car ces derniers sont en quantité trop faible. Nous ne pouvions donc déterminer les diverses proportions des gaz formés au cours de la réaction, ce qui fait partie intégrante de notre objectif. Devant ces difficultés de dosage, nous avons augmenté la quantité de fer ferreux dans les extraits de sol par adjonction de sulfate ferreux R.P.

Nous avons alors travaillé sur des extraits de sol en amenant la quantité de Fe^{++} présente à 20 mg dans 10 ml d'extrait. Les résultats obtenus sont comparés à ceux que nous avons donnés lors de l'étude en solution pour 24 heures de réaction à 25°C et avec agitation (tableau 14).

TABLEAU 14

	20 mg Fe^{++} dans 10 ml milieu tampon	20 mg Fe^{++} dans 10 ml extrait de sol
% N		
N_2	10	9,6
NO	73	75
N_2O	12	8
Total	95	92,6
% NO_2^- ayant réagi	48	50
Variation pression en bar	0,130	0,140

IV B.3 - Discussion. Conclusion

Les résultats sont concordants en notant une valeur plus faible pour la quantité d'hémioxyde dégagé. La proportion de nitrite ayant réagi (50 %) est identique à la valeur théorique et là encore, la réaction principale conduit bien à la formation de monoxyde d'azote (75 %). Il semblerait que dans l'extrait de sol, la présence éventuelle d'éléments étrangers qui seraient passés en solution lors de l'extraction, ne joue aucun rôle dans la réduction des nitrites, du moins dans le domaine considéré de concentration en Fe^{++}. Nous avons été amené à augmenter arbitrairement la concentration en ions Fe^{++}.

Toutefois, lors de l'extraction par le tampon à pH 5, nous sommes certain de ne pas extraire la totalité des ions ferreux puisqu'en particulier avec le chlorure d'aluminium, la quantité de fer extraite était nettement supérieure ; pour 20 g de sol par exemple, on trouverait 31 mg de Fe^{++}. De plus, dans cette zone de pH, l'oxydation des ions ferreux au contact de l'air est loin d'être négligeable : ainsi, nous avons constaté que l'extrait dosé de nouveau au bout d'une heure, présentait une diminution de la concentration de ces ions. Tout ceci contribue à penser qu'en fait, la quantité de fer ferreux réellement présente dans le sol étudié, est beaucoup plus importante et on peut alors admettre en première approximation, que la valeur choisie de 20 mg de Fe^{++} n'est pas exagérée.

En conclusion : les ions ferreux seraient responsables en totalité de la réduction des nitrites et ce phénomène risque de prendre une grande importance dans le processus de dénitrification dans les sols d'étang. Un dernier point reste à démontrer : la réduction a-t-elle bien lieu au contact du sol ? C'est ce que nous allons étudier dans cette dernière partie.

IV C - ACTION DU FER FERREUX SUR LES NITRITES DANS LE SOL.

IV C.1 - Conditions opératoires générales

Nous avons conduit plusieurs séries d'expériences à une température de 25°C en introduisant le sol directement dans la cellule réactionnelle. Trois cas sont considérés :

- l'échantillon de sol, auquel on ajoute la solution tampon, est traité par la solution de nitrite ; la réaction est suivie avec et sans agitation magnétique ;

- l'échantillon de sol, auquel on ajoute de l'eau distillée, est traité par la solution de nitrite sans milieu tampon ; la réaction est suivie avec et sans agitation magnétique ;

- l'échantillon de sol est traité directement par la solution de nitrite.

Les expériences seront conduites avec des échantillons de sol d'environ 15 g. Le sol de la Dombes étant gorgé d'eau, nous avons déterminé le taux d'humidité actuelle des échantillons : il est de l'ordre de 32 % par rapport au poids sec. Nous avons pesé initialement environ 20 g de sol humide, le poids exact du sol sec étant déterminé en fin d'expérience.
Il était exclu de travailler directement sur du sol sec : les ions ferreux risquaient de s'oxyder très rapidement au cours de la dessiccation.

IV C.2 - Sol en milieu tampon

L'échantillon de sol humide, de l'ordre de 20 g, est introduit dans la cellule réactionnelle ainsi que 10 ml de milieu tampon. On dégaze sous vide et on sature en hélium. 10 ml de la solution de nitrite à 1,04 mg d'N par ml est introduite à l'aide d'une seringue graduée. Nous avons alors effectué deux séries d'expériences : avec et sans agitation.

IV C.2.1 - Résultats expérimentaux

Selon les cas, on provoque ou non l'agitation dans la cellule réactionnelle. Le dosage du mélange gazeux est opéré au bout de 24 heures de réaction. La cellule est ensuite ouverte, la suspension est centrifugée et les nitrites restants sont dosés dans la solution surnageante. Nous admettons que tous les nitrites n'ayant pas réagi sont au sein de la solution et n'ont pas été retenus par le sol. La partie solide est séchée à 105°C pendant 24 heures ; son volume est déterminé en utilisant la densité réelle de 2,55, valeur obtenue par la méthode du flacon (Chapitre II). Cette connaissance du volume est nécessaire pour l'évaluation de l'espace occupé par le mélange gazeux. Les résultats sont comparés à ceux obtenus en milieu liquide dans les conditions stoechiométriques (tableau 15), la proportion de nitrite ayant réagi étant sensiblement du même ordre.

TABLEAU 15

Poids sol sec	Sol non enrichi		Solution à 40 mg Fe^{++}	
	Avec agitation 15 g	Sans agitation 15,3 g	avec agitation	sans agitation
% N				
N_2	8	8,5	14	12
NO	70	20	68,5	53
N_2O	15,5	70	14	32
Total	93,5	98,5	96,5	97
% NO_2^- ayant réagi	73,5	68	66	65
Variation pression en. bar	0,220	0,100	0,200	0,130

IV C.2.2 - Discussion. Conclusion

Dans les deux cas, avec et sans agitation, les résultats obtenus sont dans l'ensemble cohérents avec ceux donnés par l'étude en solution. Toutefois, plusieurs points sont à développer.

- Dans les expériences conduites avec agitation, la proportion de monoxyde dégagé est prépondérante et est du même ordre que celle en milieu liquide. Par contre, la quantité d'hémioxyde est légèrement supérieure alors que celle d'azote est au contraire inférieure à celles en milieu liquide. Cependant, ces variations n'ont pas une ampleur telle qu'elles aient une signification nette.

- Dans les expériences sans agitation, on constate la forte prépondérance de l'hémioxyde, sa proportion étant plus du double de celle observée en solution. Le monoxyde formé reste au sein de la solution et est réduit en très grande partie en hémioxyde ; la présence du sol renforce ce phénomène. Par contre, la quantité d'azote est du même ordre, avec et sans agitation au cours de la réaction, et elle est aussi inférieure à celle obtenue en solution.

- La proportion de nitrite ayant réagi est très importante dans les deux cas (73,5 et 68 %). Ces valeurs sont comparables aux quantités de nitrite disparu en milieu liquide (66 et 65 % respectivement). La quantité de fer présente dans les échantillons de sol de 15 g serait donc du même ordre. Ceci nous donnerait environ 2,7 mg de Fe^{++} par gramme de sol sec. Cette valeur est nettement supérieure à celles obtenues par extraction, même avec le chlorure d'aluminium comme agent d'extraction (1,5 mg par gramme de sol sec). Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cet écart : les unes fondées sur la seule intervention des ions ferreux, les autres faisant appel en plus à différents réactifs.

En effet, si nous admettons que le fer ferreux intervient seul, nous pouvons expliquer la différence constatée par les points suivants :

- l'extraction est loin d'être complète, même avec un réactif acide et ceci nous semble probable ;

- le fer ferreux réagit au fur et à mesure de son extraction, ce qui peut conduire à une extraction plus complète ;

- le fer ferreux, fixé sur les colloïdes argileux, ne passe pas en solution lors de l'extraction, mais par contre, peut réagir au contact de la solution de nitrite.

Ces diverses hypothèses sont plausibles et ne font pas intervenir d'autres réactifs réducteurs éventuellement contenus dans le sol.

Une autre série d'hypothèses est de faire intervenir d'autres agents en plus des ions ferreux comme les constituants inorganiques (quartz, argiles) et la matière organique ou bien des processus d'ordre biologique.

- *Les constituants inorganiques du sol :* NELSON et BREMNER (4) ont montré que divers minéraux, en particulier un certain nombre d'argiles et les sables, n'avaient aucune action sur la décomposition des nitrites à pH 5. Les résultats obtenus par ces auteurs sont consignés dans le Tableau 16.

TABLEAU 16

(d'après NELSON et BREMNER)

Constituant minéral	% $N\text{-}NO_2^-$ retrouvé au bout de 24 h.	Constituant minéral	% $N\text{-}NO_2^-$ retrouvé au bout de 24 h.
Témoin	89 ± 1	Montmorillonite	89
Quartz	89	Illite	87
Kaolinite	89	Vermiculite	88

L'action des argiles, limons et sables du sol d'étang doit donc être négligée au vu de la faible action constatée ci-dessus.

- *La matière organique :* ce constituant important des sols joue un rôle certain dans la disparition des nitrites. En effet, NELSON et BREMNER (4) ont constaté que la proportion de nitrite disparu augmentait avec la teneur en carbone dans les sols testés (Tableau 17). Ils ne précisent pas toutefois sous quelle forme est retrouvé l'azote des nitrites disparus.

TABLEAU 17 (d'après NELSON et BREMNER)

Sol	% Carbone	% $N\text{-}NO_2^-$ retrouvé au bout de 24 h.	Sol	% Carbone	% $N\text{-}NO_2^-$ retrouvé au bout de 24 h.
Témoin	0	89 ± 1	PRIMGHAR	3,4	79
GLENCOE	8,9	55	PERSHING	1,8	82
CLYDE	4,3	68	BUCKNER	0,3	86

Les échantillons des sols étudiés présentent toujours une faible proportion de matière organique : de l'ordre de 1 % comme nous l'avons montré dans l'étude physico-chimique (Chapitre III). Cette action doit donc être négligeable en se référant aux valeurs précitées. De plus, il faudrait admettre que la réduction des nitrites par les composés organiques donne le même résultat que celle par les ions ferreux comme agent réducteur, aussi bien au point de vue nature que proportion des gaz dégagés dans les expériences conduites avec agitation. Ceci nous paraît peu vraisemblable.

- *L'action biologique :* l'action biologique est aussi à écarter puisque ces mêmes auteurs (49) ont montré que la stérilisation des sols n'avait aucun effet sur la réduction des nitrites : celle-ci est identique avec des sols non traités et avec des sols stérilisés .

En conclusion, nous pensons que, d'une part la faible proportion de matière organique présente dans le sol étudié, d'autre part, la cohérence des résultats obtenus avec le sol et en milieu liquide, surtout pour les expériences conduites avec agitation, indiquent bien que le fer ferreux est seul responsable de la réduction des nitrites dans le sol étudié, ce qui avait été pressenti dans l'étude avec les extraits. La différence très importante observée entre l'action des extraits de sol et du sol lui-même peut être expliquée par le fait que l'extraction

est loin d'être complète. Les ions ferreux, réagissant au fur et à mesure de leur extraction, passent plus facilement et plus complètement en solution ou bien, fixés trop fortement sur la surface des argiles pour être extraits, ils réagissent directement au contact de la solution de nitrite. En fait, ces deux phénomènes doivent intervenir comme nous le verrons ultérieurement.

IV C.3 - Sol en milieu aqueux

L'échantillon de sol humide (20 g) est introduit dans la cellule réactionnelle ainsi que 10 ml d'eau distillée. L'agitation magnétique est provoquée de façon à homogénéiser la suspension. Après dégazage et saturation en hélium, on introduit 10 ml de la solution à 1,04 mg N par ml à l'aide de la seringue graduée. Deux séries d'expériences sont de nouveau conduites : avec et sans agitation.

IV C.3.1 - Résultats expérimentaux

Les dosages sont effectués au bout de 24 heures de réaction à 25°C . Les conditions expérimentales sont identiques à celles de l'étude du sol en milieu tampon (IV C.2). Nous exprimons les résultats dans le Tableau 18.

TABLEAU 18

	Sol en milieu aqueux		Sol en milieu tampon	
	avec agitation	sans agitation	avec agitation	sans agitation
Poids de sol sec	14 g	13 g	15 g	15,3 g
% N				
N_2	30	25	8	8,5
NO	49,3	13,5	70	20
N_2O	20	59,5	15,5	70
Total	99,3	98	93,5	98,5
% NO_2^- ayant réagi	45	43,5	73,5	68
Variation pression en bar	0,010	0,005	0,220	0,100

IV C.3.2. - Discussion. Conclusion

- Dans les deux cas, avec et sans agitation, la proportion d'azote est très importante. Elle a pratiquement quadruplé pour les expériences avec agitation par rapport à celles conduites en milieu tampon. Ceci indique que la deuxième réaction principale que nous avions signalée lors de l'étude théorique en milieu liquide, c'est-à-dire la formation directe d'azote à partir des nitrites, est favorisée dans de telles conditions. Dans le cas des expériences avec agitation, la proportion d'hémioxyde formé devient importante ; celle de monoxyde par contre, diminue fortement. Dans le cas des expériences sans agitation, la proportion d'hémioxyde est nettement prépondérante ; ceci confirme bien que la présence de sol favorise la réduction du monoxyde en hémioxyde ce que nous avions déjà mis en évidence dans l'étude du sol en milieu tampon.

- La proportion de nitrite ayant réagi en milieu aqueux est plus faible qu'en milieu tampon. Nous pouvons corriger les pourcentages obtenus en calculant la proportion théorique qui correspondrait à 15 g de sol : nous obtenons alors 48,2 % pour les expériences avec agitation et 50,2 % pour celles sans agitation. Ces valeurs plus faibles confirment donc bien l'importance que nous avions donnée à la nature du milieu d'extraction. La variation du pH est négligeable : le sol lui-même ayant un pH voisin de 5 joue ici le rôle de tampon. Nous ne pouvons expliquer le ralentissement très net de la vitesse de la réaction par une influence du pH. Nous pensons que les ions ferreux ont plus de difficulté à passer en solution dans l'eau que dans le mélange acide acétique-acétate de sodium et ceci explique la plus faible proportion de nitrite ayant réagi.

- Une dernière observation expérimentale : la variation de pression constatée entre l'état initial et l'état final est pratiquement inexistante bien que des gaz se soient dégagés en quantité non négligeable. Nous ne pouvons interpréter ceci qu'en admettant qu'il y a adsorption des gaz sur le sol ou que le liquide pénètre très lentement dans les pores du sol après dégazage. Nous verrons que ce phénomène est encore plus marqué dans le cas où le sol est étudié seul.

En conclusion, la réaction en milieu aqueux, des ions ferreux d'un sol sur les nitrites conduit à une forte augmentation de la proportion d'azote dégagé par rapport à celle observée lors de la réaction en milieu tampon. La proportion d'hémioxyde, lors des réactions sans agitation, est là aussi prépondérante, ce qui avait été mis en évidence lors de l'introduction du sol dans le milieu tampon (IV C.2). De plus, la quantité de nitrite ayant réagi au bout de 24 heures de réaction, est nettement plus faible, ce qui met en évidence l'influence importante du milieu réactionnel : les ions ferreux ont plus de difficulté à passer dans la solution en mieux aqueux qu'en milieu tampon, d'où la réaction est à un état moins avancé dans un même laps de temps. Ces résultats en milieu aqueux doivent être plus proches de ceux observés sur le terrain que ceux obtenus en milieu tampon. Il ne nous reste donc plus qu'à étudier la réaction entre le sol uniquement et la solution de nitrite.

IV C.4 - Sol

Dans cette dernière série d'expériences, l'échantillon de sol humide est introduit dans la cellule. Après dégazage et saturation en hélium, on introduit 10 ml de solution de nitrite. L'agitation n'est guère efficace puisqu'en fait la partie solide est prépondérante. La solution de nitrite sert à la fois de réactif d'extraction et de réactif chimique.

IV C.4.1 - Résultats expérimentaux

Nous ne donnerons ici qu'une série de résultats, une agitation même modérée étant illusoire (tableau 19).

TABLEAU 19

Poids de sol sec	17 g
% N	
N_2	35
NO	33
N_2O	23,5
Total	91,5
% NO_2^- ayant réagi	66

Notons que les dosages des gaz dégagés, en général sont délicats à exécuter car la pression en fin d'expérience est faiblement supérieure à la pression atmosphérique (de l'ordre de 1,03 à 1,04 bar).

IV C.4.2 - Discussion - Conclusion

La première constatation expérimentale est que la pression finale est toujours nettement inférieure à la pression initiale bien qu'un dégagement gazeux important ait lieu. Ceci avait été observé, mais à un degré moindre, lors de l'étude du sol en milieu aqueux (IV C.3.2). Le calcul effectué selon le même principe qu'au paragraphe II B.1, donne une variation de pression théorique de l'ordre de 0,170 bar. Nous avons conduit une expérience témoin dans les

mêmes conditions : un échantillon de sol humide de l'ordre de 20 g est introduit dans la cellule ; après dégazage, on sature en hélium jusqu'à l'obtention d'une pression de 1,040 bar. A la place de la solution de nitrite, on introduit 10 ml d'eau, préalablement dégazée, dans la cellule. On note la pression initiale et on suit sa variation au cours du temps. La pression initiale est de 1,185 bar. Au début, on constate une baisse très rapide de la pression, puis le phénomène se ralentit. Toutefois, après 7 heures d'expérience, la valeur de la pression atteint pratiquement celle de la pression atmosphérique. La réaction de réduction des nitrites dans le sol n'intervient pas dans le phénomène observé. Deux hypothèses peuvent être émises :

- le liquide pénètre lentement dans les pores du sol laissés libres par le dégazage à sec ;

- l'hélium diffuse dans les pores du sol.

La première hypothèse doit être écartée : la diminution de pression est trop importante pour être expliquée par la sorption du liquide. En effet, le calcul donnerait un volume correspondant d'eau sorbée de l'ordre de 15 ml. L'hélium doit diffuser dans les pores du sol ce qui explique la baisse de pression. Le nombre de mole d'hélium nécessaire pour abaisser la pression de 0,185 bar serait de l'ordre de $4{,}5.10^{-4}$. En fait, le sol présente une variation de surface entre l'opération de dégazage à sec et après l'introduction de l'eau. Au départ, le sol est en masse alors qu'après introduction de l'eau, il se sépare en grumeaux de taille plus ou moins importante. La surface du sol en contact avec l'hélium est nettement augmentée, ce qui facilite sa diffusion. Lorsque le dégazage est effectué en présence d'eau (sol en milieux aqueux), l'échantillon de sol est déjà divisé, ce qui explique que la sorption ultérieure de l'hélium sera plus faible et par la suite, la baisse de pression constatée, nettement moins importante. Il est certain, de toute façon, que la réaction de réduction des nitrites n'est pas responsable de ce phénomène.

La réaction entre les ions ferreux du sol et la solution de nitrite conduit à la formation légèrement prépondérante d'azote. Les proportions de monoxyde et d'hémioxyde sont importantes elles aussi, mais la réaction de formation d'azote directement à partir des nitrites est favorisée. Ceci avait été constaté, à un degré moindre, dans l'étude en milieux aqueux. En fait, dans ces séries d'expériences, ce n'est que la proportion relative sol-solution qui a varié et à la limite, on peut penser qu'en présence d'un gros excès de sol, il ne se formerait que de l'azote et un peu d'hémioxyde.

La proportion de nitrite ayant réagi est plus importante qu'en milieu aqueux et semble être du même ordre que celle observée en milieu tampon. En fait, les résultats expérimentaux sont donnés pour un échantillon de sol de 17 g. Si nous calculons le pourcentage théorique pour 15 g de sol sec, nous trouvons une valeur de 56 %, ce qui est très proche de celle obtenue précédemment (de l'ordre de 50 %). Cette

faible variation n'est pas significative d'autant plus qu'en fait ici, la solution de nitrite est deux fois plus concentrée puisque nous n'avons pas rajouté d'eau distillée.

En conclusion, les trois produits gazeux formés lors de la réduction des nitrites par le fer ferreux d'un sol se trouvent dans des proportions du même ordre. Toutefois, la proportion d'azote devient légèrement prépondérante, donc la réaction de réduction directe des nitrites en azote est favorisée. Les nitrites sont réduits en quantité très importante puisque plus de 50 % de ceux-ci ont disparu au bout de 24 heures.

- C O N C L U S I O N -

- CONCLUSION -

Consacrée à l'étude de la réduction des nitrites par les ions ferreux, sous atmosphère inerte, en milieu acide (pH 5), notre contribution a consisté tout d'abord à examiner les diverses réactions pouvant avoir lieu en solution ainsi que leur importance relative. Une application directe des conclusions tirées de ce travail a pu être mise en pratique dans la réduction des nitrites dans les sols hydromorphes contenant du fer à l'état ferreux. Les propriétés physicochimiques et la composition minéralogique de ces sols ont fait l'objet d'une étude approfondie afin de tenter de mettre en évidence une corrélation sol-fer ferreux-nitrite.

Au cours de la première partie (Chapitre II), l'étude en solution sous atmosphère inerte nous a permis de mettre en évidence une réaction de réduction des nitrites en monoxyde d'azote (Réaction 1), ce monoxyde pouvant être réduit à son tour en hémioxyde d'azote (Réaction 2) :

$$\text{Réaction 1 : } HNO_2 + Fe^{++} + H^+ \longrightarrow NO + Fe^{+++} + H_2O$$

$$\text{Réaction 2 : } 2\,NO + 2\,Fe^{++} + 2\,H^+ \longrightarrow N_2O + 2\,Fe^{+++} + H_2O$$

Cette réaction secondaire (Réaction 2) peut prendre une grande importance lorsque le monoxyde a tendance à rester au sein de la solution : aucune agitation, basse température, ou bien lorsqu'il y a grand excès des ions ferreux par rapport au nitrite.

La formation d'azote constatée au cours des diverses expériences peut s'expliquer par deux réactions différentes, l'une admettant que l'azote est le terme ultime de la réduction des nitrites, c'est-à-dire finalement la réduction de l'hémioxyde par les ions ferreux (Réaction 3), l'autre faisant appel à la réduction directe des nitrites par les ions ferreux (Réaction 4) :

$$\text{Réaction 3 : } N_2O + 2\,Fe^{++} + 2\,H^+ \longrightarrow N_2 + 2\,Fe^{+++} + H_2O$$

$$\text{Réaction 4 : } 2\,HNO_2 + 6\,Fe^{++} + 6\,H^+ \longrightarrow N_2 + 6\,Fe^{+++} + 4\,H_2O$$

La réaction 4 semble expliquer plus commodément les résultats expérimentaux et de plus, les ions ferreux n'auraient aucune action sur l'hémioxyde d'azote (21).

En solution à pH 5, sous atmosphère inerte, la réduction des nitrites par les ions ferreux se ferait donc selon deux réactions principales ayant lieu simultanément :

- la première conduirait à la formation de monoxyde qui serait réduit à son tour en hémioxyde au fur et à mesure de sa formation ;

- la deuxième conduirait à la formation d'azote, obtenu directement par réduction des nitrites.

Au cours de la deuxième partie (Chapitre III), nous avons constaté que les sols hydromorphes étudiés étaient caractérisés par la finesse de leurs éléments et par une acidité marquée. La phase argileuse constituée essentiellement d'*illite, chlorite et vermiculite,* contribue à donner à ce sol une microporosité importante. Cette constatation permet d'expliquer le maintien d'un caractère réducteur au milieu, d'où la présence de fer à l'état ferreux. Le pH du sol (pH 5) permet d'écarter la possibilité d'une décomposition spontanée des nitrites qui a lieu surtout vers pH 3. De plus, cette valeur de pH nous permet d'établir un parallèle étroit entre les résultats obtenus en milieu liquide seul et ceux en présence du sol.

Au cours de la dernière partie (Chapitre IV), la réduction des nitrites par le fer ferreux est étudiée dans ces sols. L'influence du sol sur la réaction nitrite-fer ferreux, lorsque nous comparons les résultats obtenus lors des expériences en milieu liquide seul avec ceux observés dans les expériences du sol en milieu tampon ou aqueux, porte essentiellement sur la formation d'hémioxyde : ce dernier est en proportion prépondérante dans les expériences sans agitation. Le sol aurait donc une action d'ordre physique, c'est-à-dire qu'il favoriserait le maintien du monoxyde, formé au cours de la réaction principale, au sein de la solution ou dans le milieu réactionnel. Ce monoxyde, passant plus difficilement dans l'atmosphère au-dessus du liquide, est alors réduit en très grande partie selon la réaction 2.

Lorsque nous comparons maintenant l'influence d'un milieu liquide, tampon d'une part, eau d'autre part, sur la réaction nitrite-fer ferreux en présence de sol, nous pouvons insister sur deux constatations : la quantité d'azote formé est plus importante et la réaction dans un état moins avancé dans le même laps de temps en milieu aqueux qu'en milieu tampon.
De plus, la quantité d'azote dégagé est d'autant plus importante que le volume d'eau présent est plus faible. La plus petite quantité de nitrite disparu s'explique par le fait que les ions ferreux ont plus de difficulté à passer en solution en milieu aqueux qu'en milieu tampon ; ce même phénomène favoriserait la réduction directe des nitrites en azote selon la réaction 4. En effet, la quantité de nitrite présent est à chaque instant en très gros excès par rapport aux ions ferreux et nous pouvons alors supposer que ce type de réaction est favorisé dans de telles conditions par rapport aux autres réactions.

Lorsque le volume d'eau présent est le plus réduit, les conditions opératoires se rapprochent le plus de celles qui doivent exister dans le sol en place. Deux facteurs peuvent cependant jouer un rôle : la présence d'une atmosphère gazeuse au-dessus du milieu réactionnel et l'existence d'une certaine pression puisque nous opérons en vase clos. Il est difficile d'évaluer l'action de ces deux paramètres sur la marche de la réaction. Toutefois, l'existence d'une faible pression ne doit pas jouer un rôle sur les résultats obtenus. Par contre, nous pensons que la possibilité offerte aux gaz, formés lors de la réaction, de s'échapper du milieu réactionnel peut permettre l'observation du monoxyde d'azote. En effet, ce dernier dans un sol en place doit être constamment en contact avec les ions ferreux et sa réduction en hémioxyde doit être pratiquement complète. D'autre part, nous avons vu que la formation d'azote est légèrement prépondérante par rapport aux autres constituants gazeux. Nous pensons donc en conclusion que dans le sol en place, les produits gazeux qui se dégagent au cours de la réduction des nitrites par le fer ferreux doivent être azote et hémioxyde uniquement.

Il est évident que pour que de telles réactions s'effectuent dans le sol en place, il faut la présence de fer ferreux et de nitrite. A priori, cette double présence paraît aléatoire, la nitrification ne s'opérant que dans des sols bien aérés. Néanmoins, la dénitrification biologique nécessite elle aussi des conditions d'anaérobiose en même temps que des formes oxydées d'azote NO_2^- et NO_3^-. Et cette dénitrification s'effectue aussi bien en sols d'apparence normale qu'en sols hydromorphes (50, 51) : dans le premier cas en raison de l'hétérogénéité du sol qui ménage des microsites anaérobies dans un milieu d'apparence bien aéré, dans le second cas en raison des périodes d'assec qui succèdent aux périodes d'inondations. C'est le cas même des sols d'étangs de Dombes qui sont exploités deux ou trois ans pour la pêche et un an pour les cultures de céréales ; mais aussi, parce que leur alimentation en eau est due uniquement aux pluies, leur niveau varie en fonction des périodes de l'année, or ces sols "nitrifient" activement dès qu'ils sont découverts. Ce phénomène de réduction des nitrites par les ions ferreux, mis en évidence lors de cette étude, risque donc de prendre une grande importance dans les sols d'étangs.

- B I B L I O G R A P H I E -

1 - N.W. FISHER
Attei Acad. Lincei, 1889, 5, 171.

2 - E. SCHROER
Z. physik. Chem., 1936, 176 A, 20.

3 - R.P. GYANI et R.K. PRASAD
J. indian Chem. Soc. 1965, 42, 159.

4 - D.W. NELSON et J.M. BREMNER
Soil Biol. Biochem. 1970, 2, 1

5 - RASCHIG
Z. anorg. allgem. Chem. 1926, 155, 225.

6 - S. HENIN, R. GRAS et G. MONNIER
"Le profil cultural. L'état physique du sol et ses conséquences agronomiques ".
Masson et Cie Ed., Paris 1969.

7 - L.D. BAVER
"Soil Physics" Wiley and Sons, Inc. New-York, 1956.

8 - S. HENIN et S. CAILLERE
"Minéralogie des Argiles"
Masson et Cie Ed. Paris, 1963.

9 - M.L. JACKSON
"Soil chemical analysis"
Published by the author, Dpt of Joils. Madison 6, Wisconsin U.S.A.,1965.

10 - R.W. ANDREW, M.L. JACKSON et K. WADA
Soil Sci. Soc. am. Proc. 1960, 14, 423.

11 - A. VOGEL
"Quantitative inorganic Analysis"
Longmans, London, 1961.

12 - G. EDEL, B. CHABERT et J. CHAUCHARD
Bull. I.T.F., 1970, 146, 13.

13 - E. ABEL, H. SCHMID et F. POLLAK
Monatsh., 1936, 69, 125.

14 - A. CHALAMET,
Ann. Chimie. 1973, 8, 353.

15 - D.W. NELSON et J.M. BREMNER
Soil Biol. Biochem., 1970, 2, 203.

16 - P.J. KIPPING et P.G. JEFFEY
Nature, 1963, 200, 1314.

17 - R.N. DIETZ
Anal. Chem., 1968, 40, 1576.

18 - T.T. CHAO et W. KROONTJE
Soil Sci. Soc. amer. Proc., 1966, 30, 193.

19 - W. MANCHOT et H. HANNSCHILD
Z. anorg. allgem. Chem. 1924, 140, 22.

20 - P. PASCAL
"Nouveau traité de Chimie Minérale".
T.X. Masson et Cie Ed., Paris, 1956.

21 - J.W. MELLOR
"A comprehensive Treatise on inorganic and theoretical Chemistry".
T. VIII, Longmans, Green and Co., London New-York, 1953.

22 - F. BOURDIER
"Le Bassin du Rhône au Quaternaire".
T.1, C.N.R.S., 1961.

23 - C.A. BLACK
"Methods of Soils Analysis"
Am. Soc. of Agronomy, Madison, Wisconsin, U.S.A., T.2, 1965.

24 - J. PINGEON
La Potasse, 1962, 291.

25 - G. FAURIE
Recherches sur l'activité biologique d'un sol calcaire à végétation xérique : particulièrement la minéralisation de l'azote.
Thèse 3ème cycle, Lyon, 1971.

26 - P. MAS
L'exploitation des étangs de la Dombes.
Mém. Dipl. Ecole Agric. Montpellier, 1959.

27 - C.A. BLACK
"Methods of Soils Analysis".
Am. Soc. of Agronomy, Madison, Wisconsin, U.S.A., T.1, 1965.

28 - C.I. RICH et S.S. OBENSHEIN
Soil Sci. Soc. am. Proc. 1955, 19, 334.

29 - T. TAMURA
Proc. Nat. Conf. Clays, Clay Minerals, 1955, 4, 413.

30 - M.G. KLAGES et J.L. WHITE
Soil Sci. Soc. am. Proc. 1957, 21, 16.

31 - G. BROWN
"The X-ray identification and cristal structure of clay mineral"
Mineralogical Soc., London, 1961.

32 - R. LAFOND, R. RIVIERE et S. VERNHET
C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 3310.

33 - G.W. BRINDLEY et J. GOODYEAR
Miner. Mag. 1948, 28, 407.

34 - G.W. BRINDLEY, K. ROBINSON et J. GOODYEAR
Miner. Mag. 1948, 28, 423.

35 - J.J. FRIPIAT
Bull. Gr. Fr. Argiles, 1960, 12-7, 25.

36 - V. STUBICAN et R. ROY
J. am. Ceram. Soc. 1961, 44, 625.

37 - W.M. TUDDENHAM et R.J.P. LYON
Anal. Chem. 1960, 32, 1630.

38 - W.A. DEER, R.A. HOWIE et J. ZUSSMAN
"Rock forming Minerals",
T.3, William Claves, London,1967.

39 - G. BARON, J. LEWANDOWISKI et N. SACOVY
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 1956, II, 818.

40 - A. CHALAMET
C.R. Acad. Sci., 1970, 270, 2745.

41 - G. MILLOT
"Géologie des argiles".
Masson et Cie, Ed. Paris, 1964.

42 - M.T.M. NHUNG et F.N. PONNAMPERUMA
Soil Sci., 1966, 102, 29.

43 - J.F. VIZIER
Cahier ORSTOM, sér. Pédol. 1969, VII, 435.

44 - C.G.T. MORISSON et H.C. DOYNE
J. agric. Sci., 1914, 6, 97.

45 - K. KUMADA et T. ASAMI.
Soil and Plant Food, 1958, III, 187.

46 - C.K. LIU et T.J. YU
Acta Pedol. Sin. 1962, X , 13 (Résumé anglais dans Soils and Fert. XXIV - 1-8).

47 - V. IGNATIEFF
Soil Sci., 1941, 51, 249.

48 - M. PEECH et L. ENGLISH
Soil Sci, 1944, 57, 167.

49 - D.W. NELSON et J.M. BREMNER
Soil Biol. Biochem., 1969, I, 167.

50 - GREENWOOD
Plant and Soil, 1962, 17, 378.

51 - Y. DOMMERGUES et F. MANGENOT
"Ecologie microbienne du sol".
Masson et Cie Ed., Paris, 1970.

Vu et approuvé

Le Directeur de l'U.E.R. de
Chimie-Biochimie.

J. HUET

VU

Les membres du jury

J. GAUTHIER M. PORTHAULT

P. LOSSAINT R. BARDIN

Vu et accordé le permis d'imprimer
Lyon, le 17 juillet 1974

Le président de l'Université
Claude Bernard

J. BOIDIN

Association Corporative des Etudiants en Médecine de Lyon
8, avenue Rockefeller - 69373 LYON Cedex 2 - Tél. (78) 74-33-47

Association Corporative des Etudiants en Médecine de Lyon
8, avenue Rockefeller - 69373 LYON Cedex 2 - Tél. (78) 74-33-47